

颗粒表征技术及应用

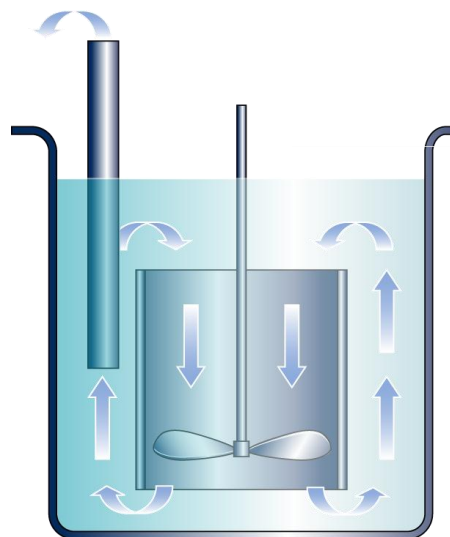
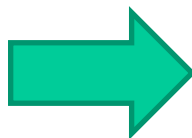
Brian

内容

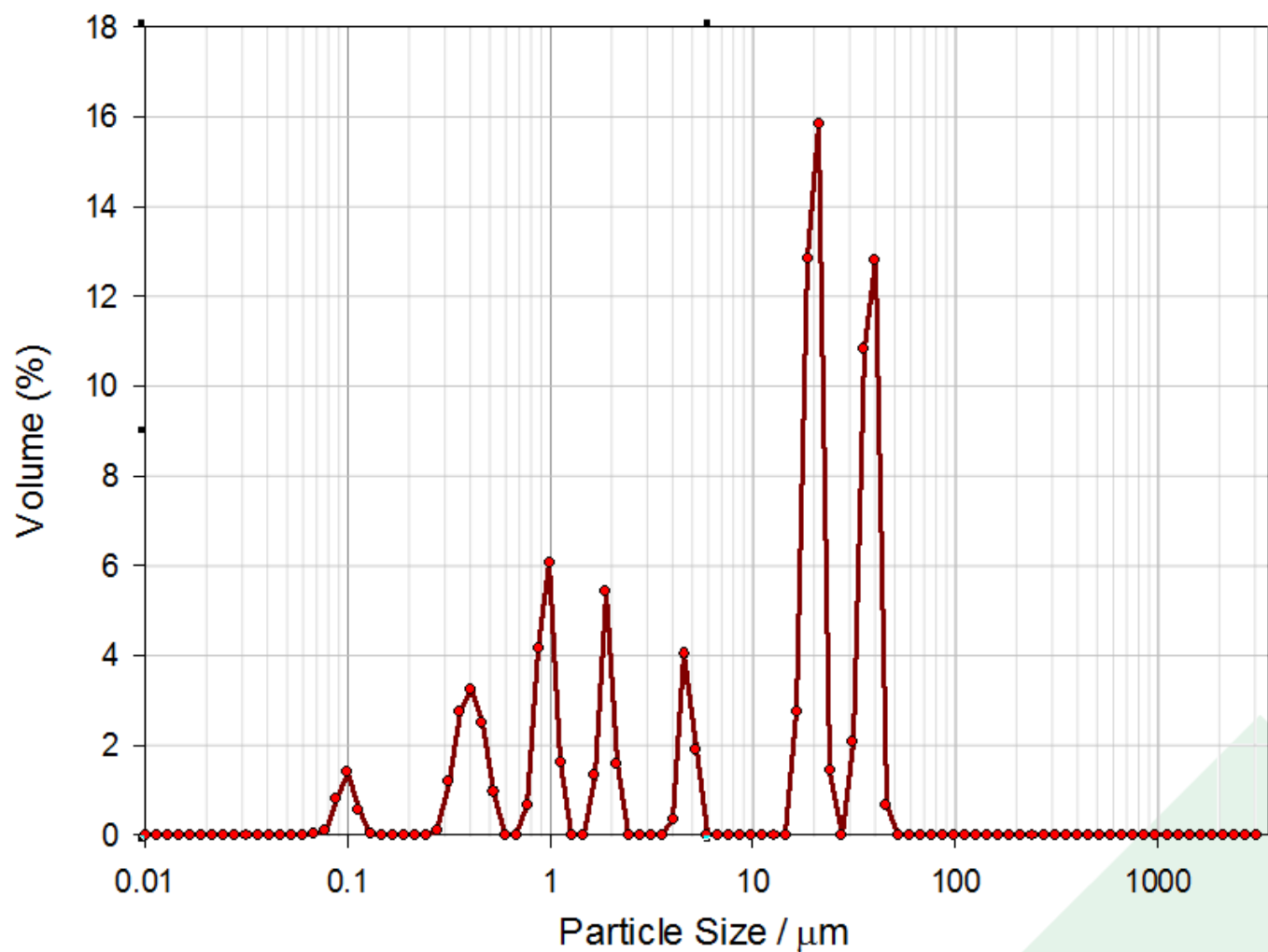
- ◆ 基于激光衍射技术的粒径分析
- ◆ 基于图像分析技术的应用案例

激光衍射技术

乳液&悬浊液



乳液&悬浊液（聚苯乙烯乳胶球）



乳液&悬浊液

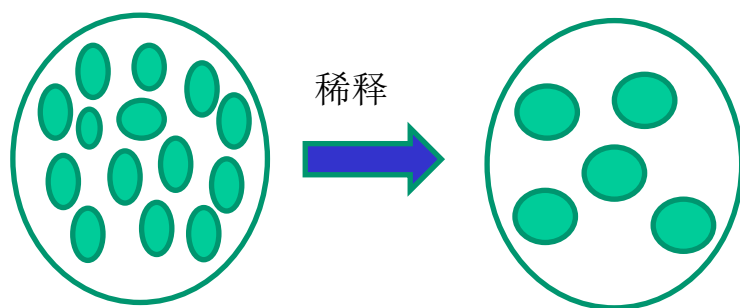
- 乳液&悬浊液分散一般搅拌即可解决。
- 浓度比较高，直接稀释可能会改变乳液&悬浊液结构？
- 对于一些乳液或者悬浊液，本身为混合物或者结构比较复杂，如何选择折射率&吸收率等光学参数？

乳液&悬浊液：关于稀释的问题！

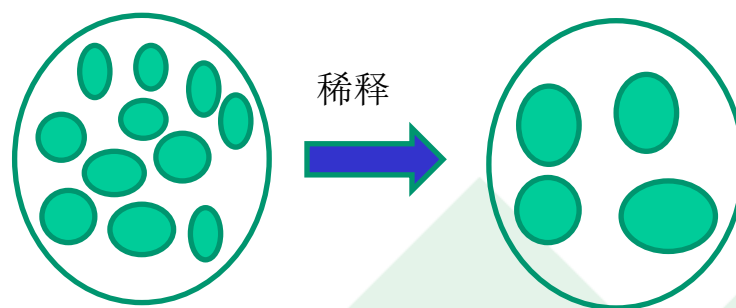
- 尽量采取与“待测”溶液相同或相近的组分进行稀释并作为背景。

可以尽量用和待测样品相同浓度的分散剂或者表面活性剂配置背景溶液。
配置乳液作为背景，保持相同的油水比例。

- 保持相同的稀释比例，横向进行结果对比。
每个乳液样品，都保持相同的稀释测量条件，然后通过结果比过来反推原始结果。



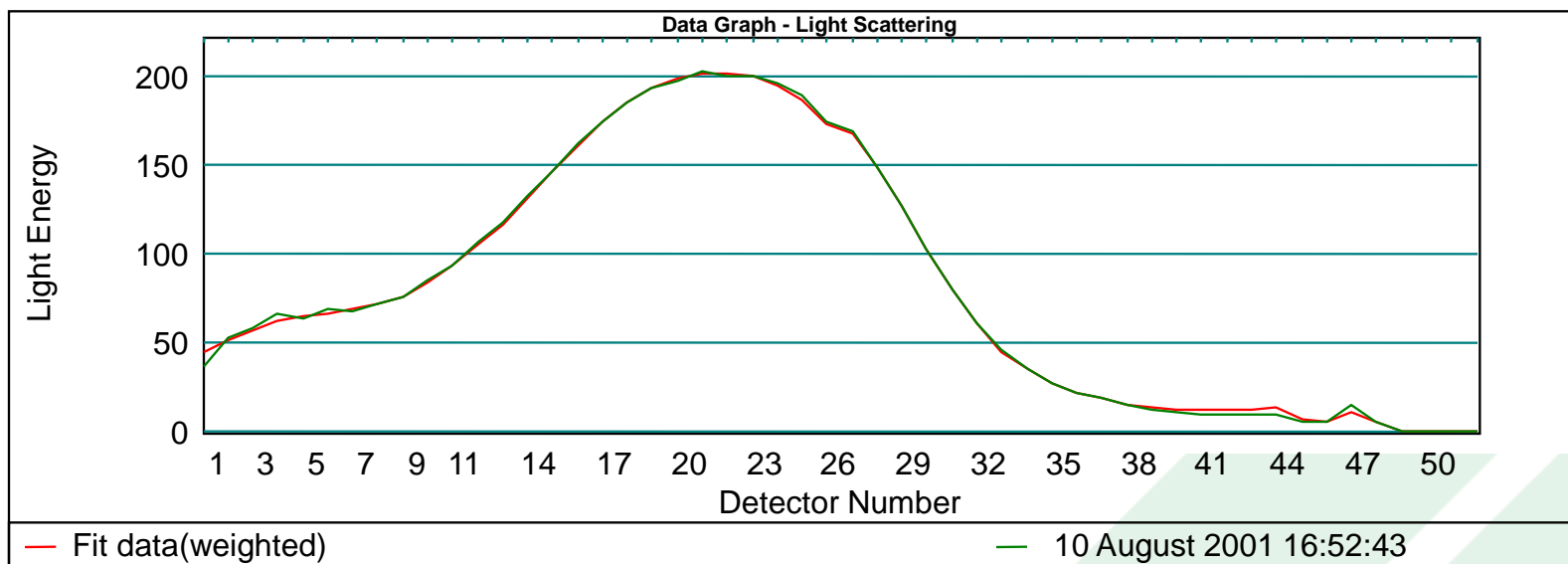
A过程



B过程

乳液&悬浊液：折射率等光学参数选择！

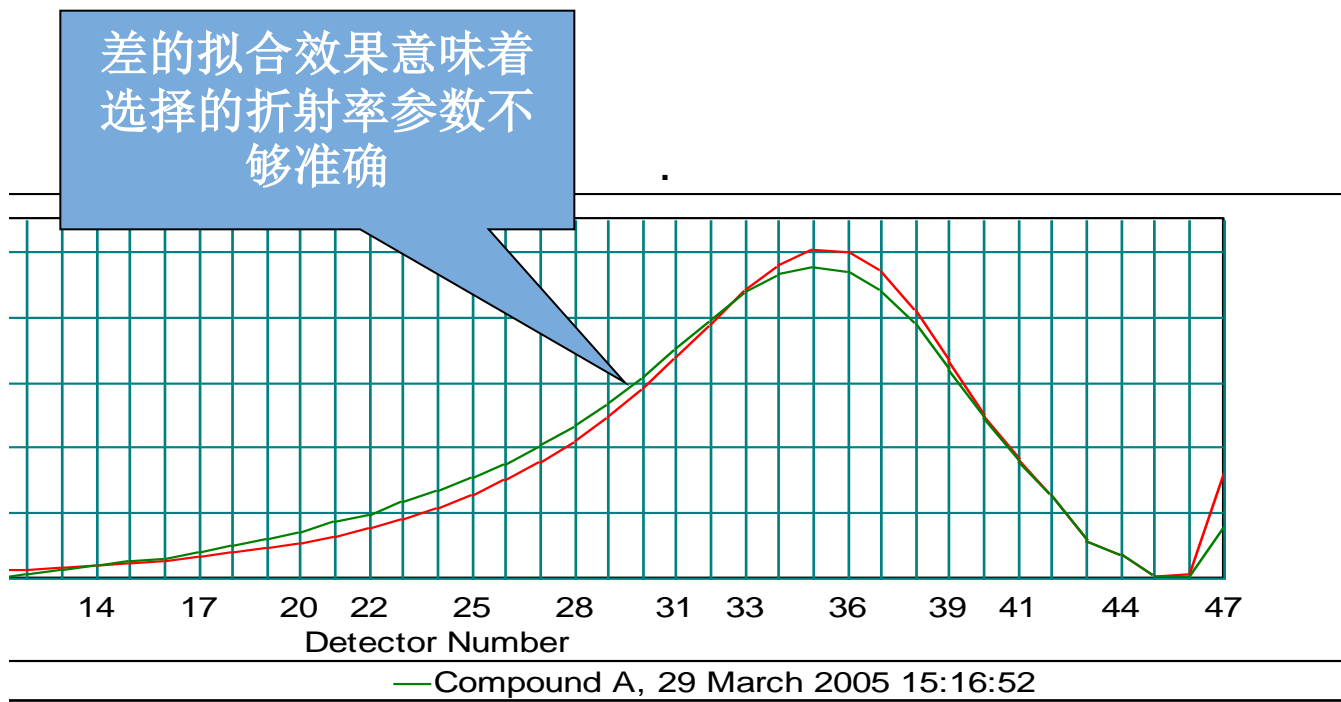
- 从下图我们可以看见测量的光强曲线与根据反演推导的理论光强曲线基本重合
- 实际光强曲线与理论光强曲线的一致性被称为“数据拟合”
- 数据拟合的效果体现在“残差Residual”值上



选择合适的光学参数

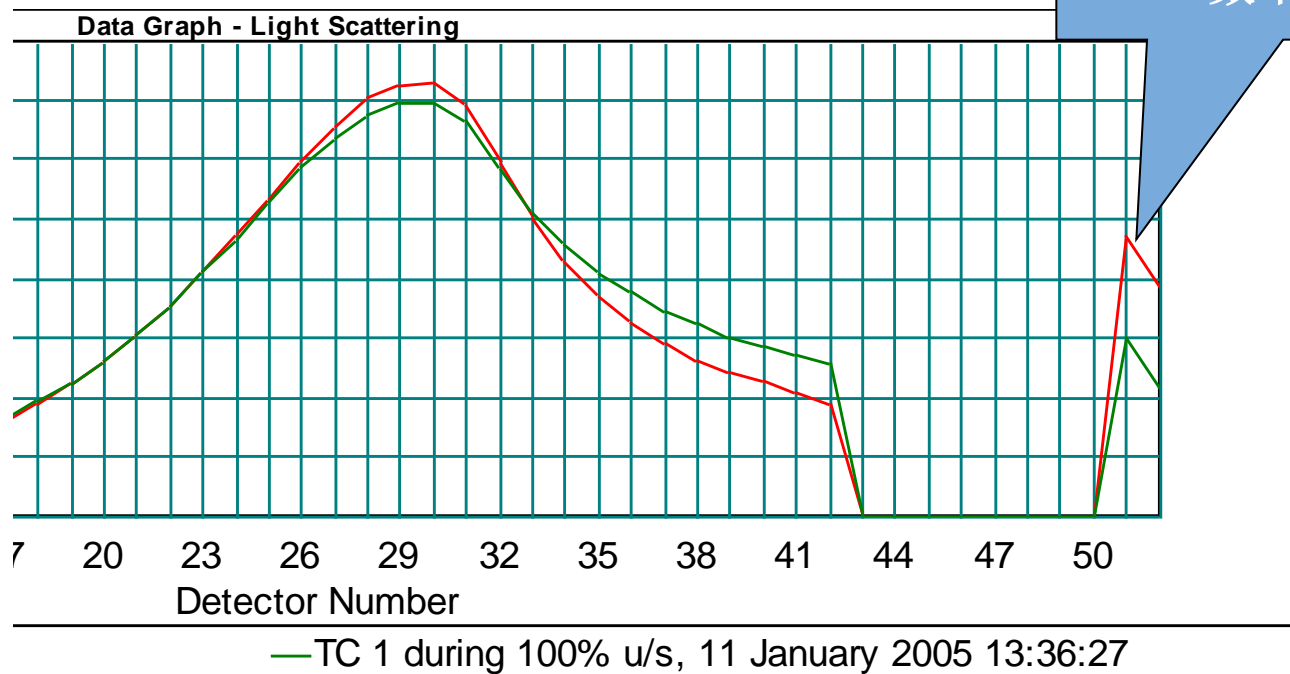
检查拟合效果

- › 在小角度上的检测器处出现较差的拟合，通常意味着折射率参数选择的不够准确



选择合适的光学参数 检查拟合效果

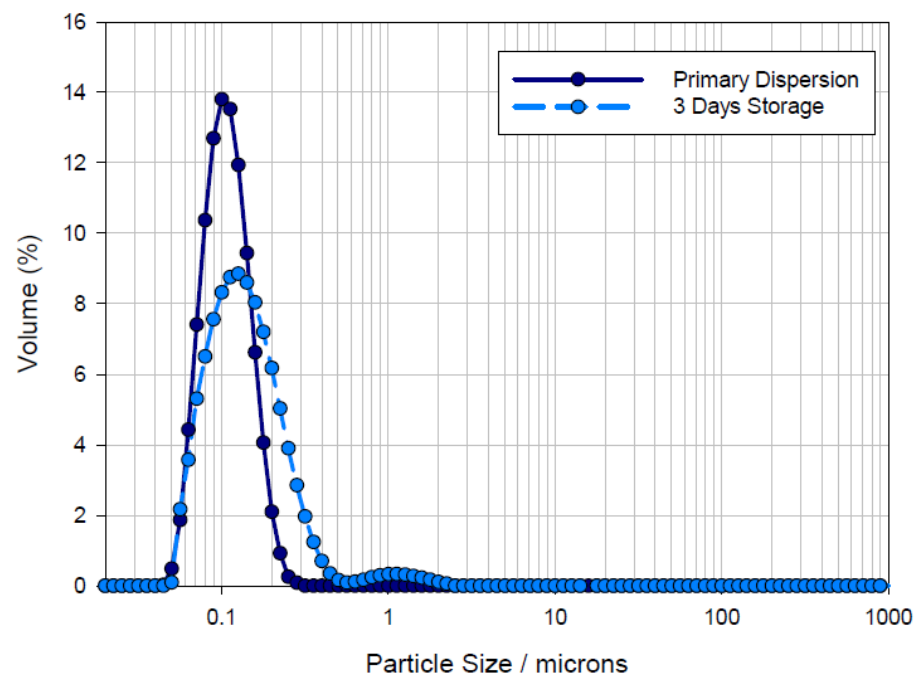
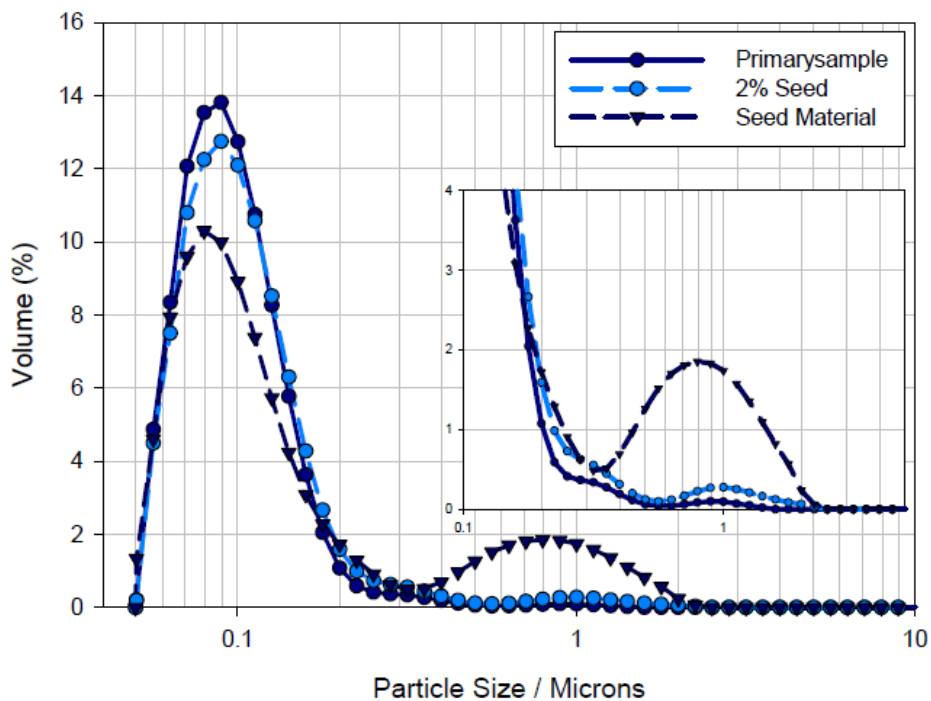
- › 在大角度上的检测器处出现的较差的拟合意味着吸收率参数选择不够准确



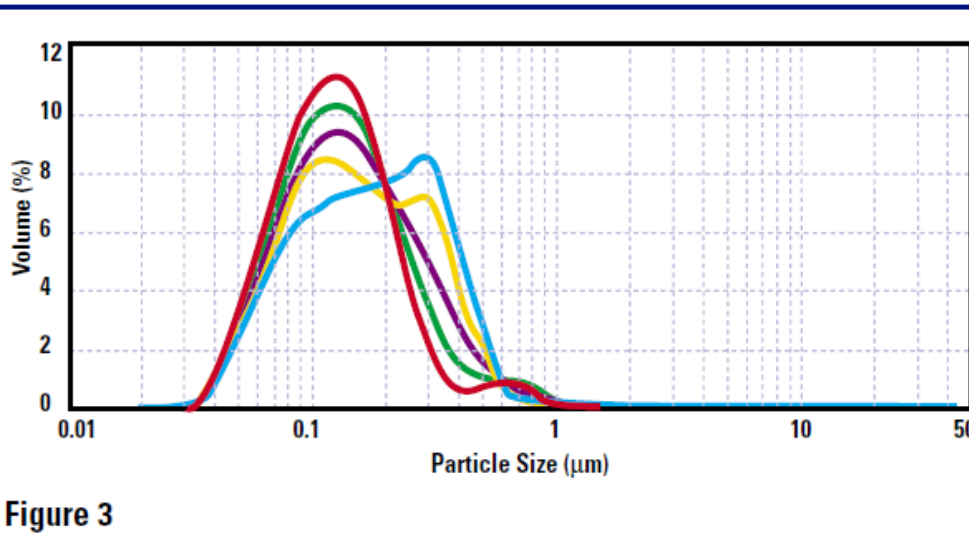
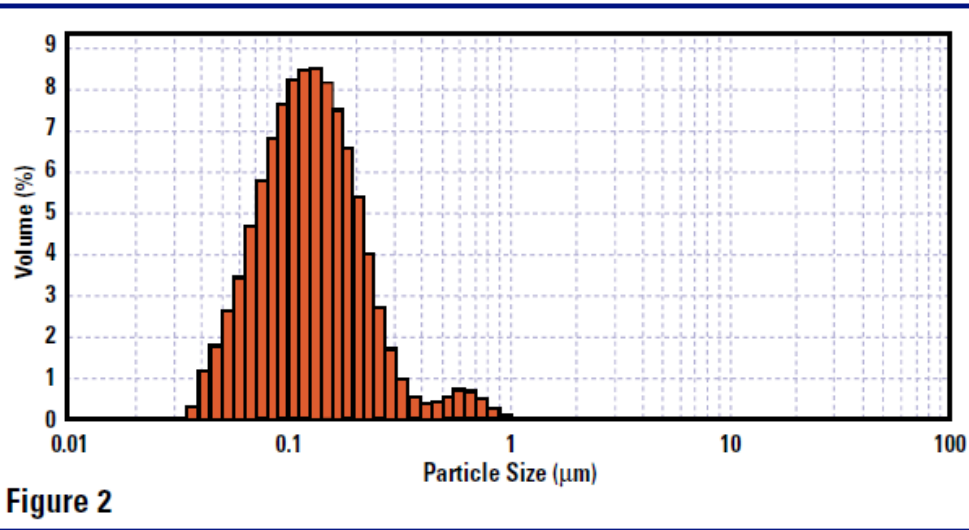
选择合适的光学参数- 注意事项

- › 必须注意确定分散条件（残差拟合与分散形态有关）
- › 没有一个绝对的残差数值可以保证结果一定准确
- › 通常相对小的残差值意味着测量结果正确可靠，但并非绝对！如分布很窄或多个窄峰分布的样品！
- › 测量结果往往与具体生产制造过程密切相关？
 - 研磨粉料 - 通常存在细粉“尾巴”
 - 乳液颗粒 - 通常服从正态对数分布
 - 分级处理过的材料 - 其分布通常不是连续的

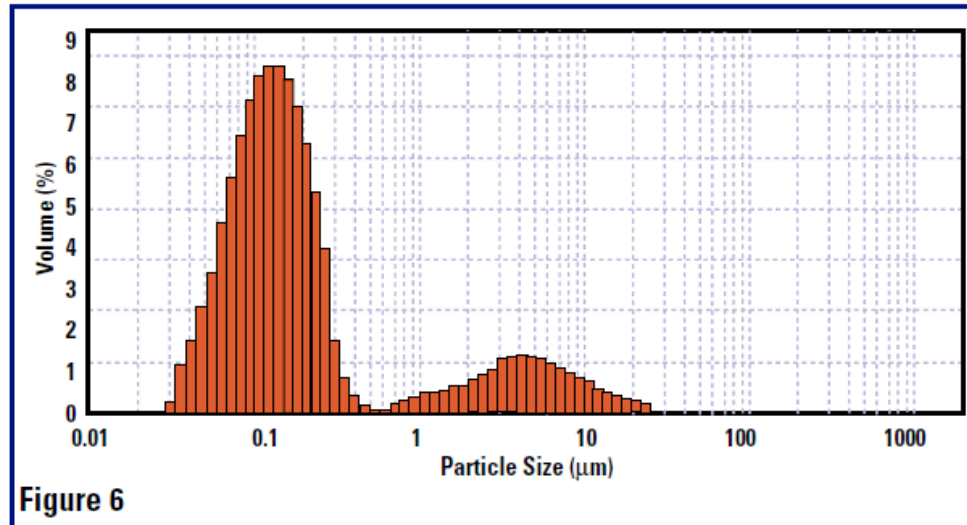
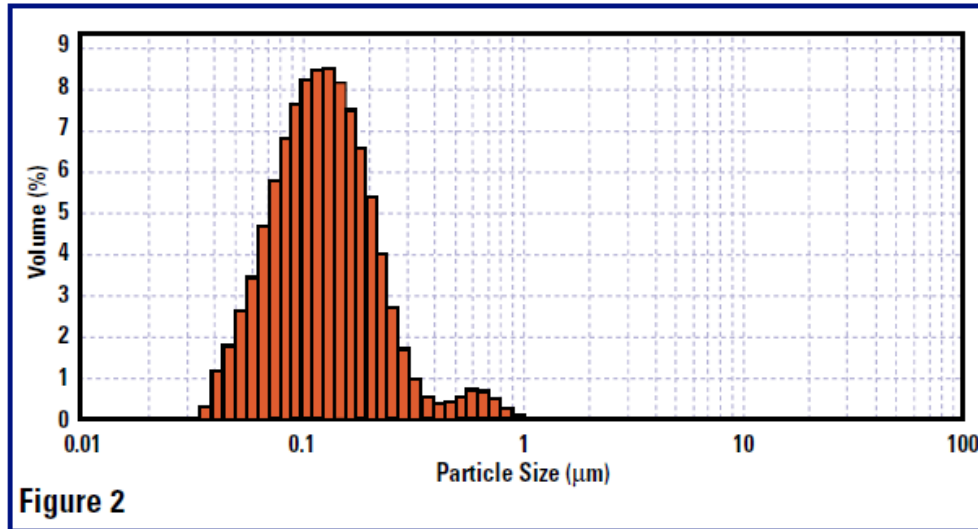
乳液&悬浊液（油墨）



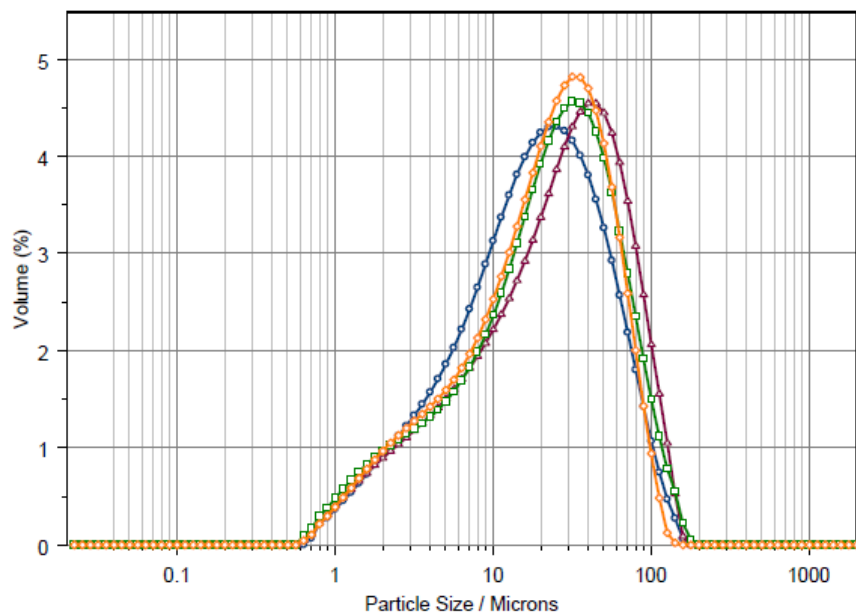
乳液&悬浊液（抛光液）



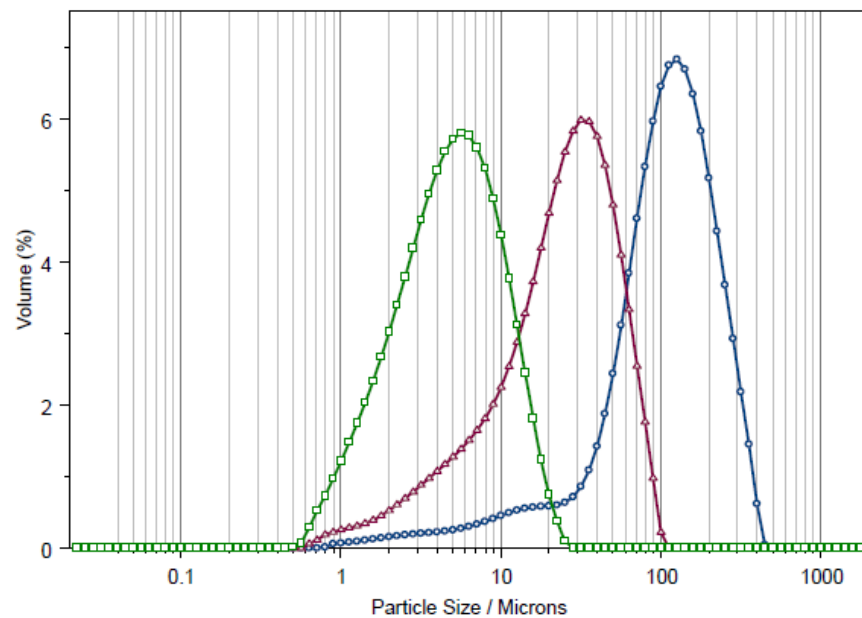
乳液&悬浊液（抛光液）



乳液&悬浊液（钻井浆料）

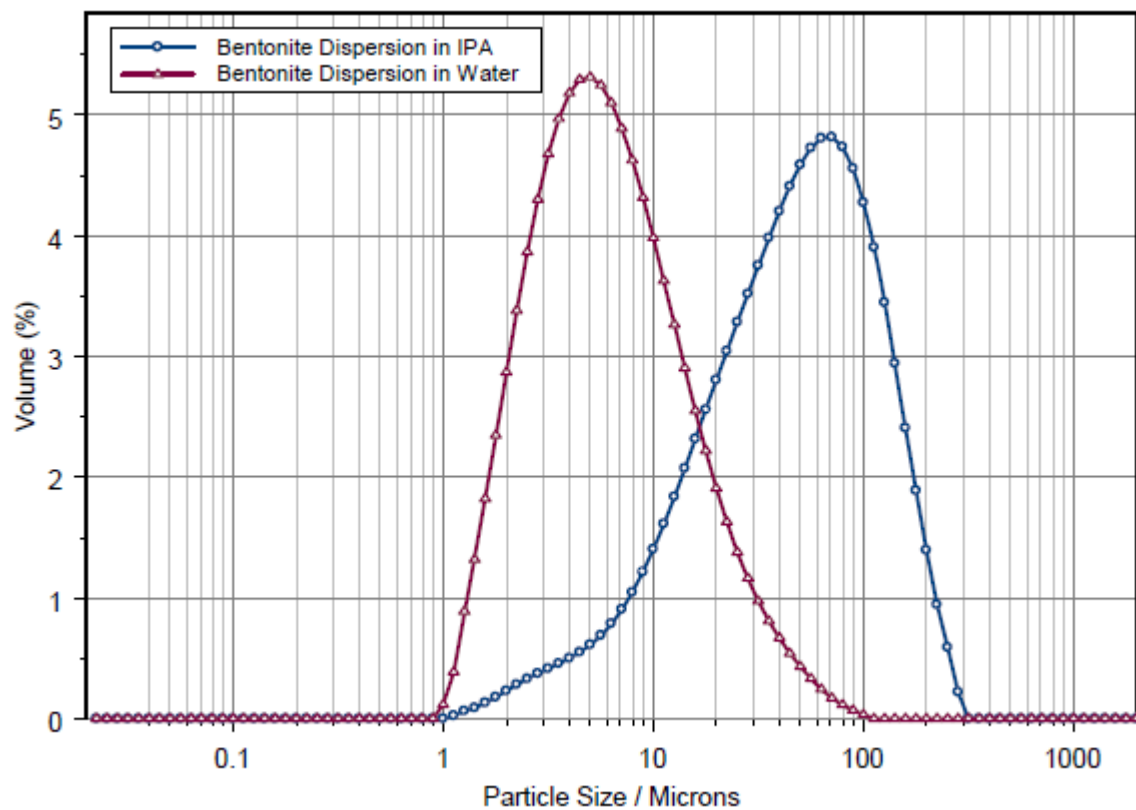


重晶石浆料



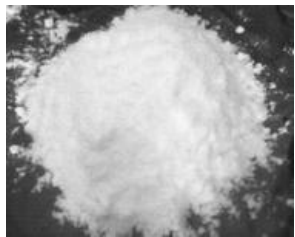
碳酸钙浆料

乳液&悬浊液（钻井浆料）



膨润土浆料

粉体（湿法测量）



为什么选择湿法分散？

- › 可进行重复性测量：一次取样可测量多次
- › 对于极小的颗粒，湿法分散具有较大的优势，而通常小于**1 μ m**的颗粒很难用干法分散
- › 湿法分散控制因素比较灵活，同时可借助化学添加剂来分散小颗粒间的团聚并且使其稳定

通常可选择的介质：

- › 水 – 毫无疑问的首选
- › 乙醇/异丙醇
- › 己烷/庚烷
- › 异辛烷
- › 葵花籽油

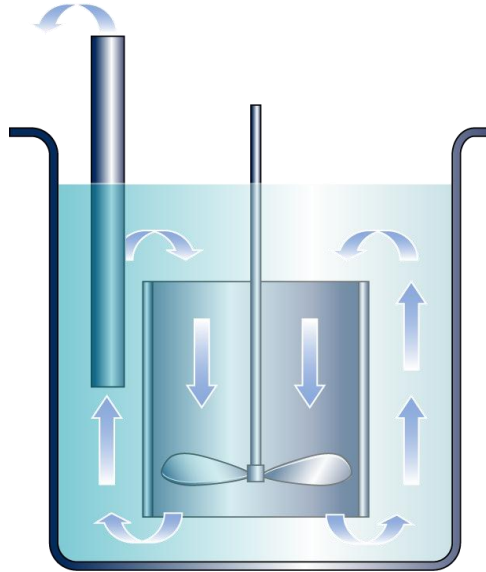
分散介质的选择:

- › 透明与均一
- › 能润湿材料
- › 可溶解表面活性剂或其它添加剂
- › 与样品无反应(材料不溶解或集聚)

灵活的搅拌设计



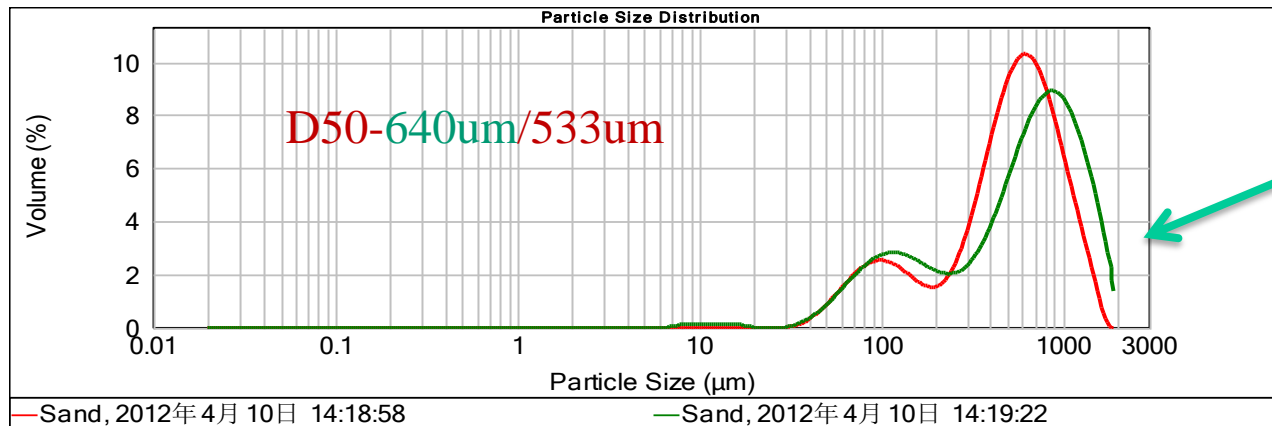
Hydro LV



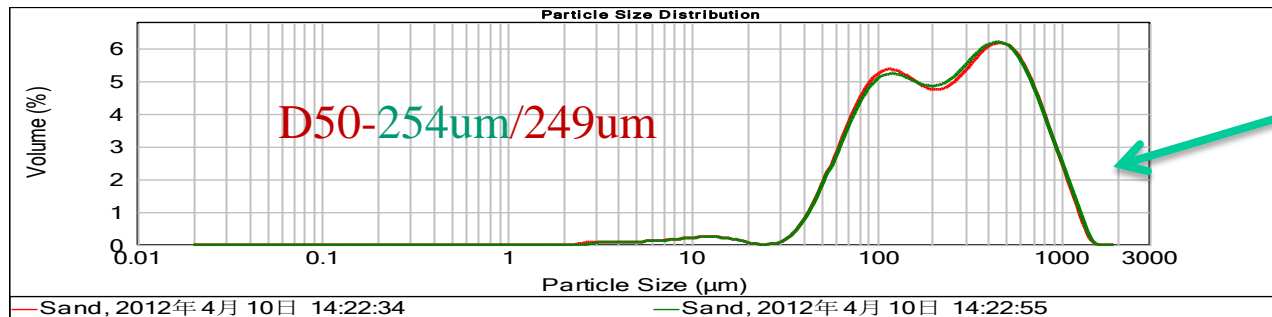
Hydro MV

机械力强度--泵速/搅拌速度对结果的影响

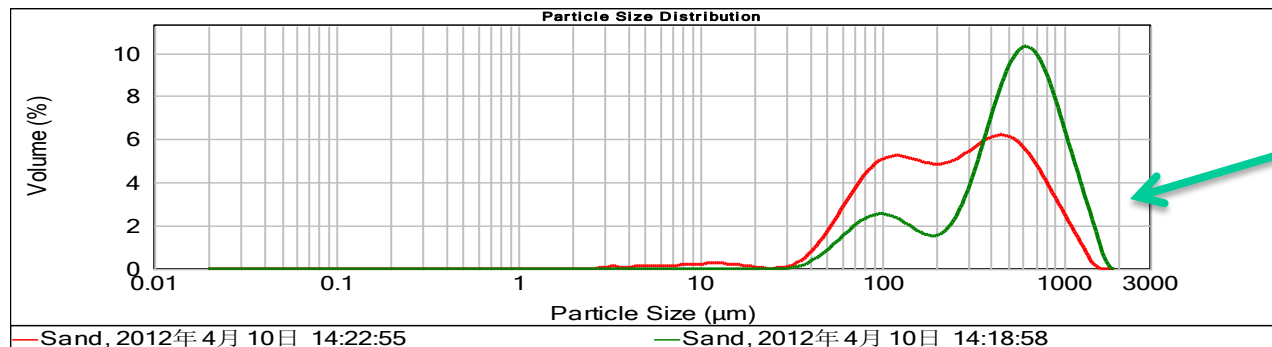
—宽分布沙子样品



1300转/分

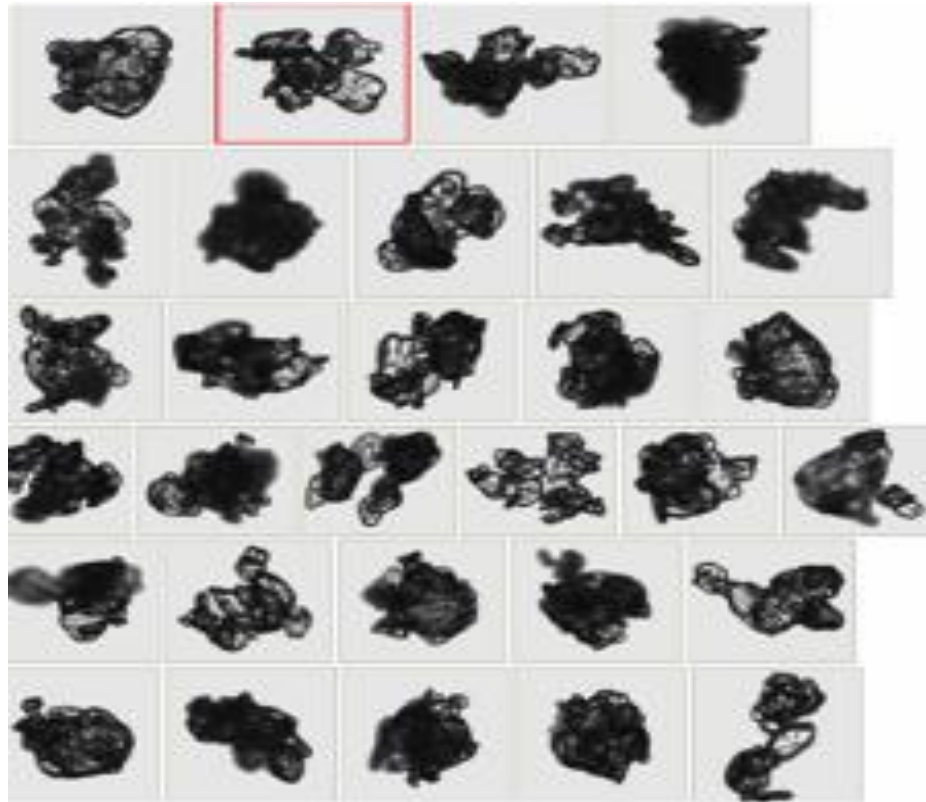


3000转/分

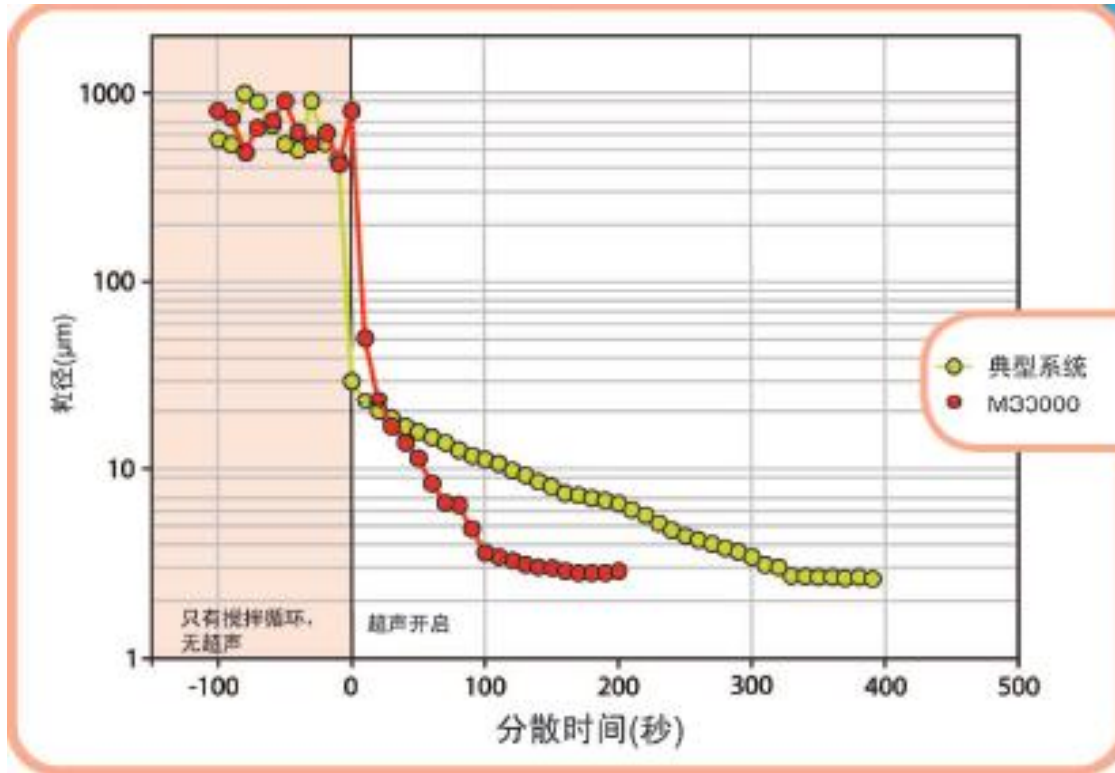


两种泵速结果的叠加

单纯的搅拌很难分散，可引入超声协助分散

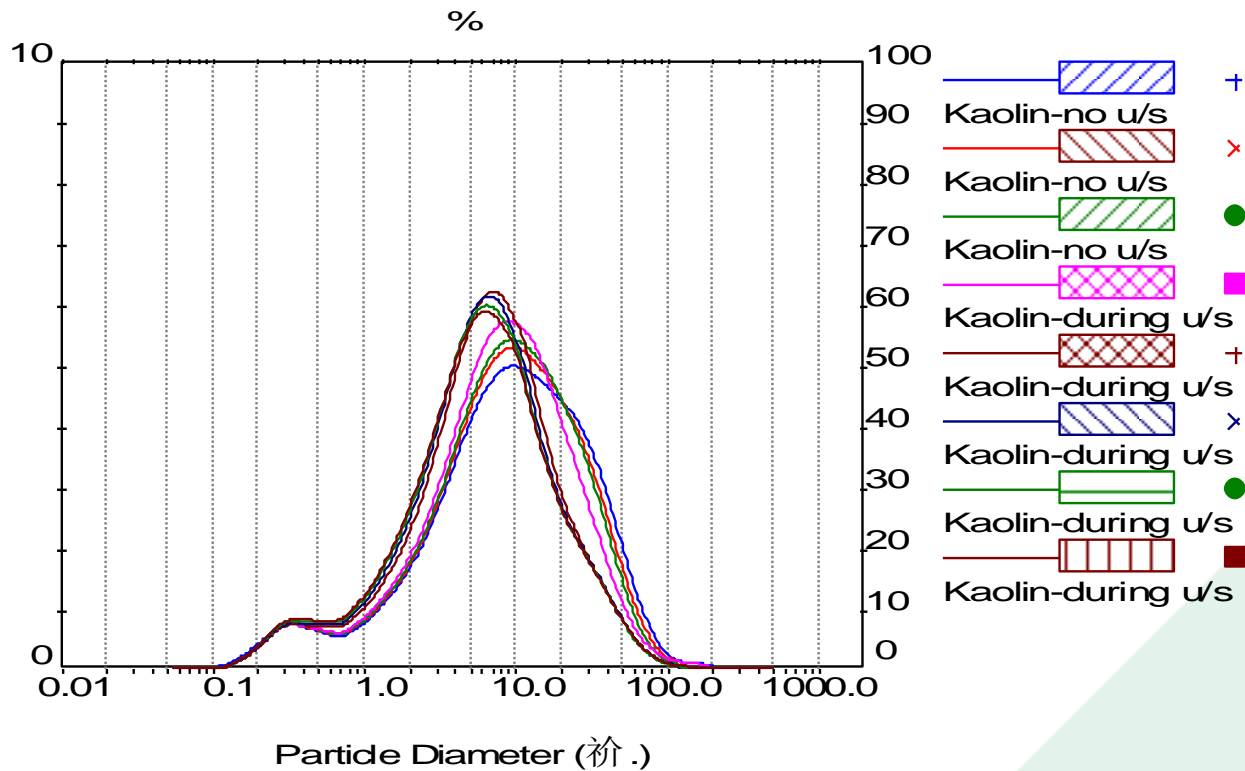


Mastersizer 3000超声分散设计



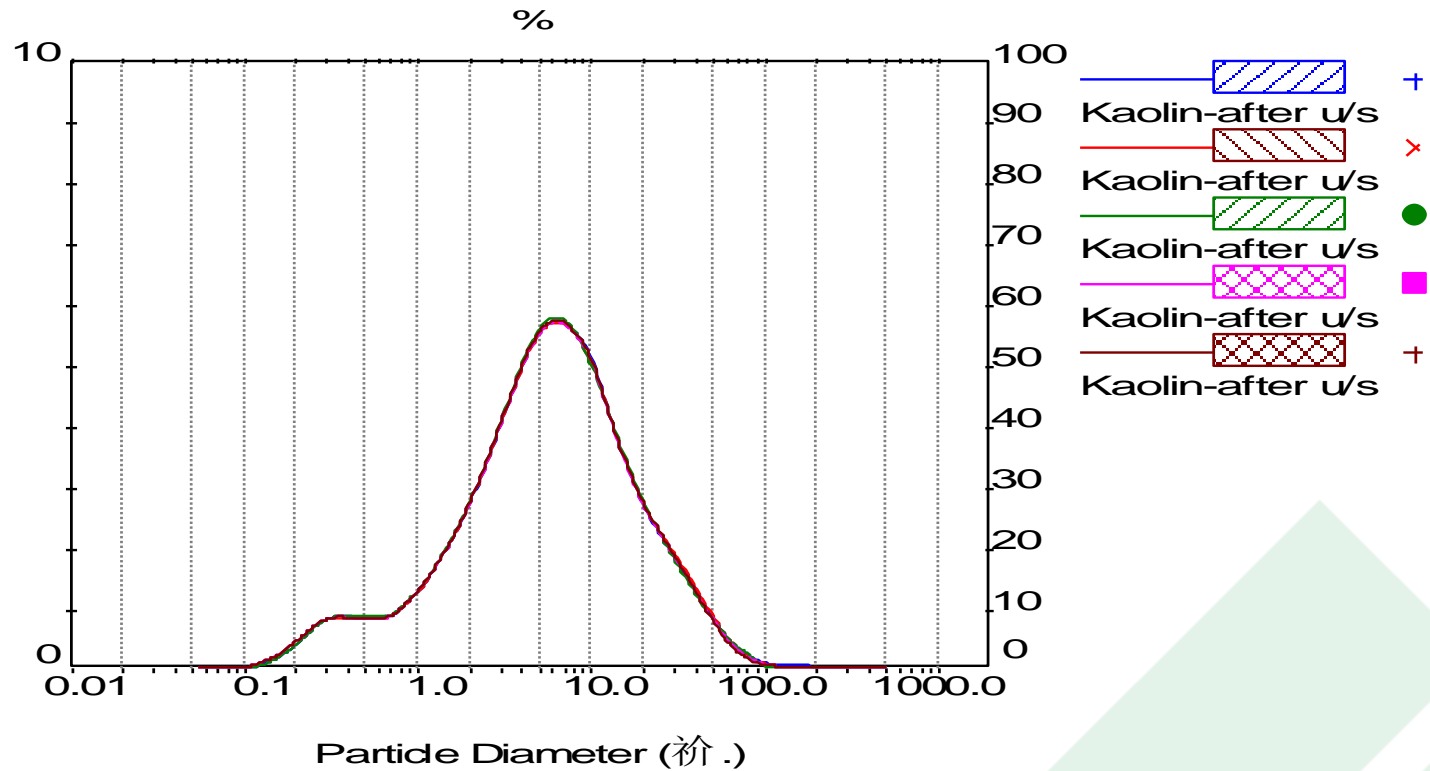
搅拌很难分散，可引入超声协助分散

高岭土的粒径测量：不加超声

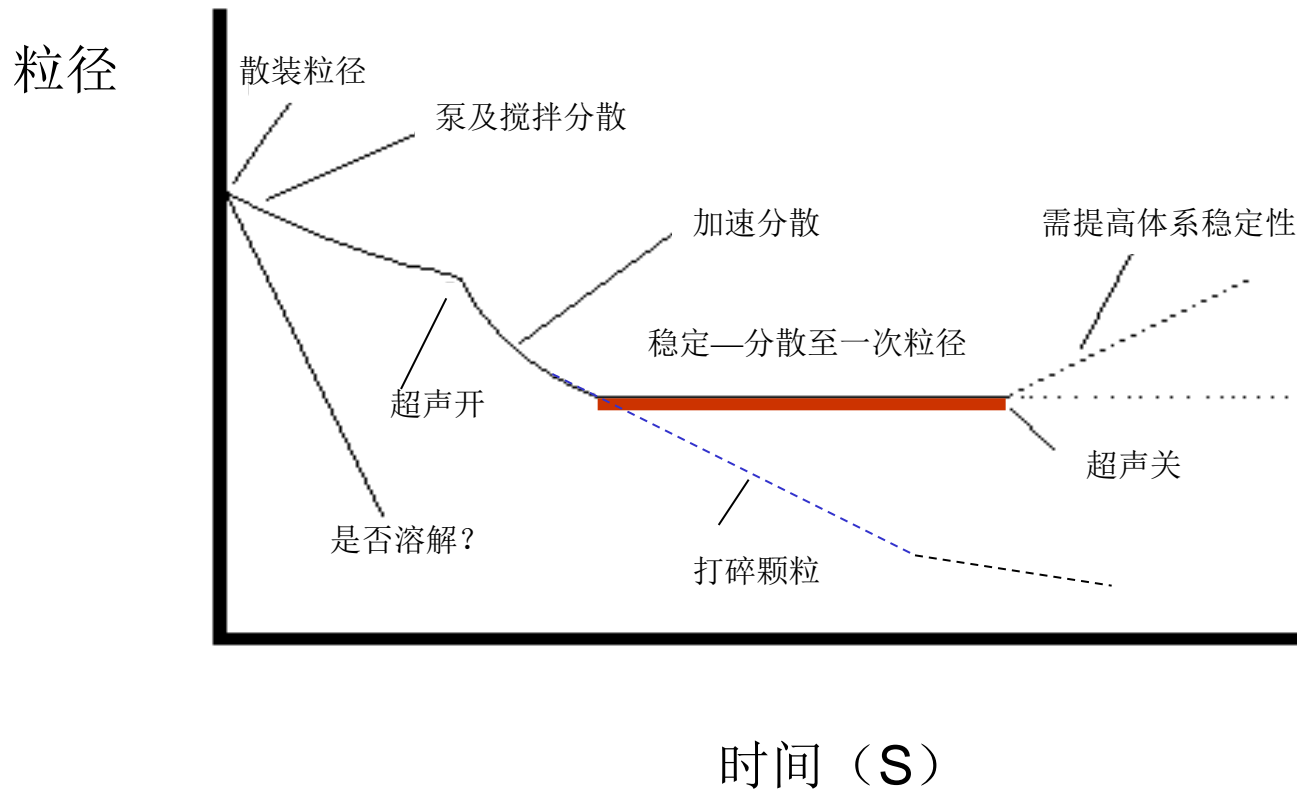


机械力强度—超声条件的影响

高岭土的粒径测量：加超声

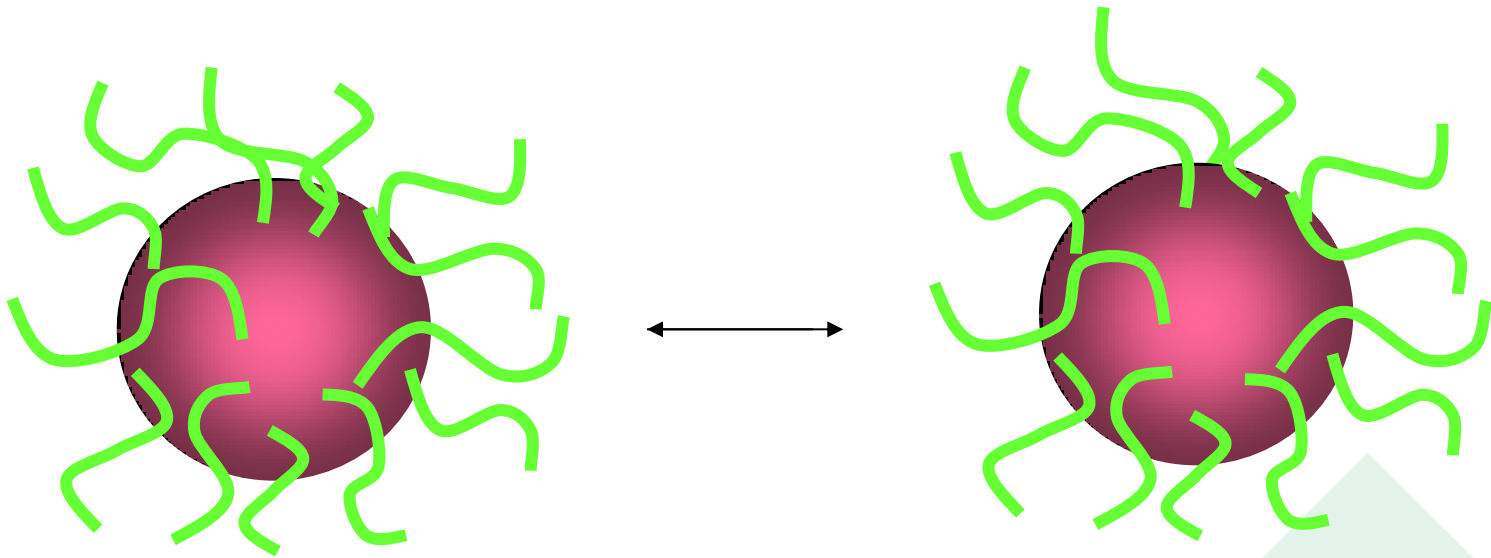


机械力强度—超声条件的影响



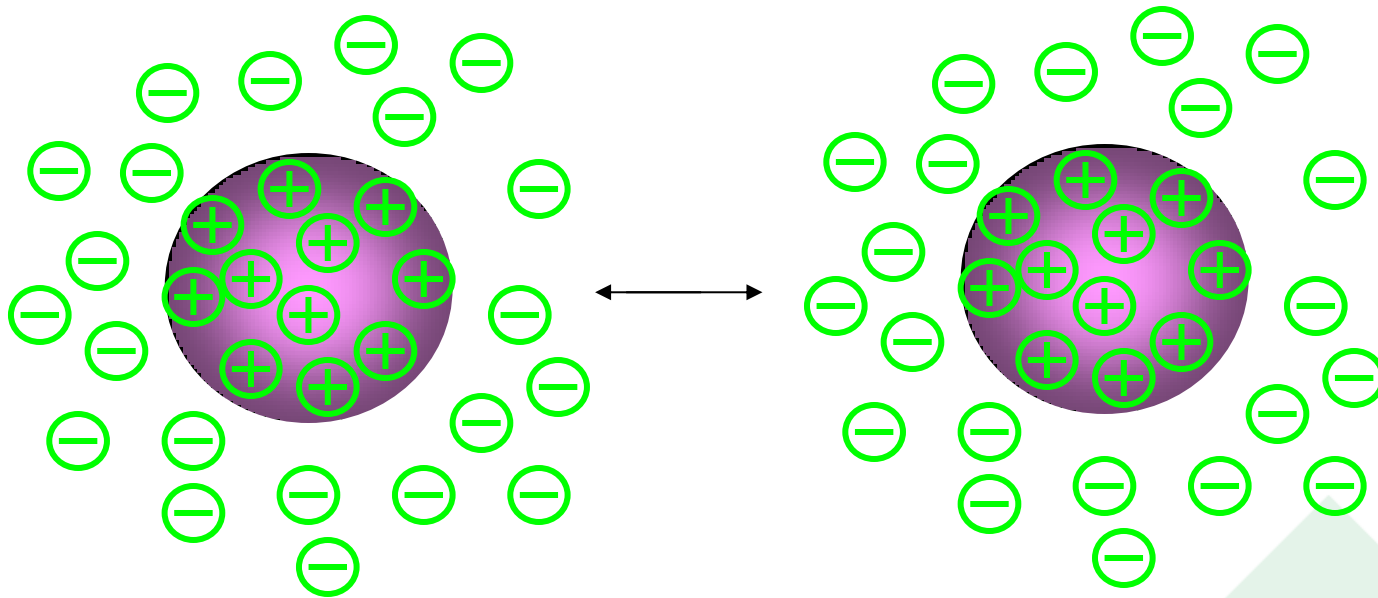
分散体系的稳定

- 位阻稳定：加入到体系中的聚合物分子在颗粒表面的吸附造成互斥



分散体系的稳定

- 电荷稳定：源自于带电颗粒的相互作用



分散体系的稳定：添加剂改善分散体系的稳定性

› 增加颗粒表面电荷，提高**Zeta**电位。当样品体系的 Zeta 电位绝对值大于 30 mV 时，一般可达到稳定分散

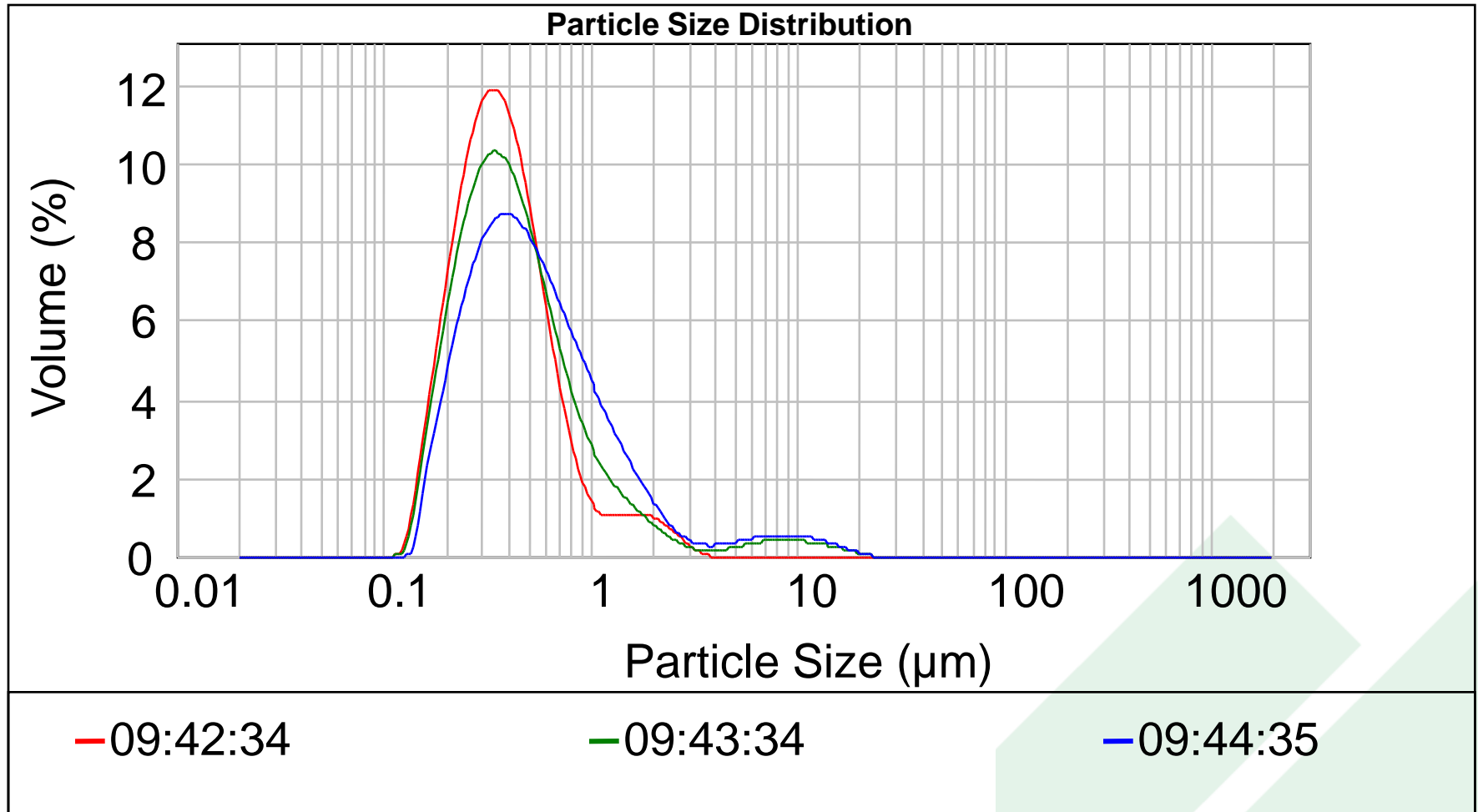
- 无机盐类：六偏磷酸钠（**Calgon**）；焦磷酸钠，柠檬酸铵盐
- 非离子表面活性剂：吐温系列等
- 离子表面活性剂：**CTAB**等

注意：需找最佳浓度，同时注意气泡的产生

› 提高空间位阻
添加高分子聚合物

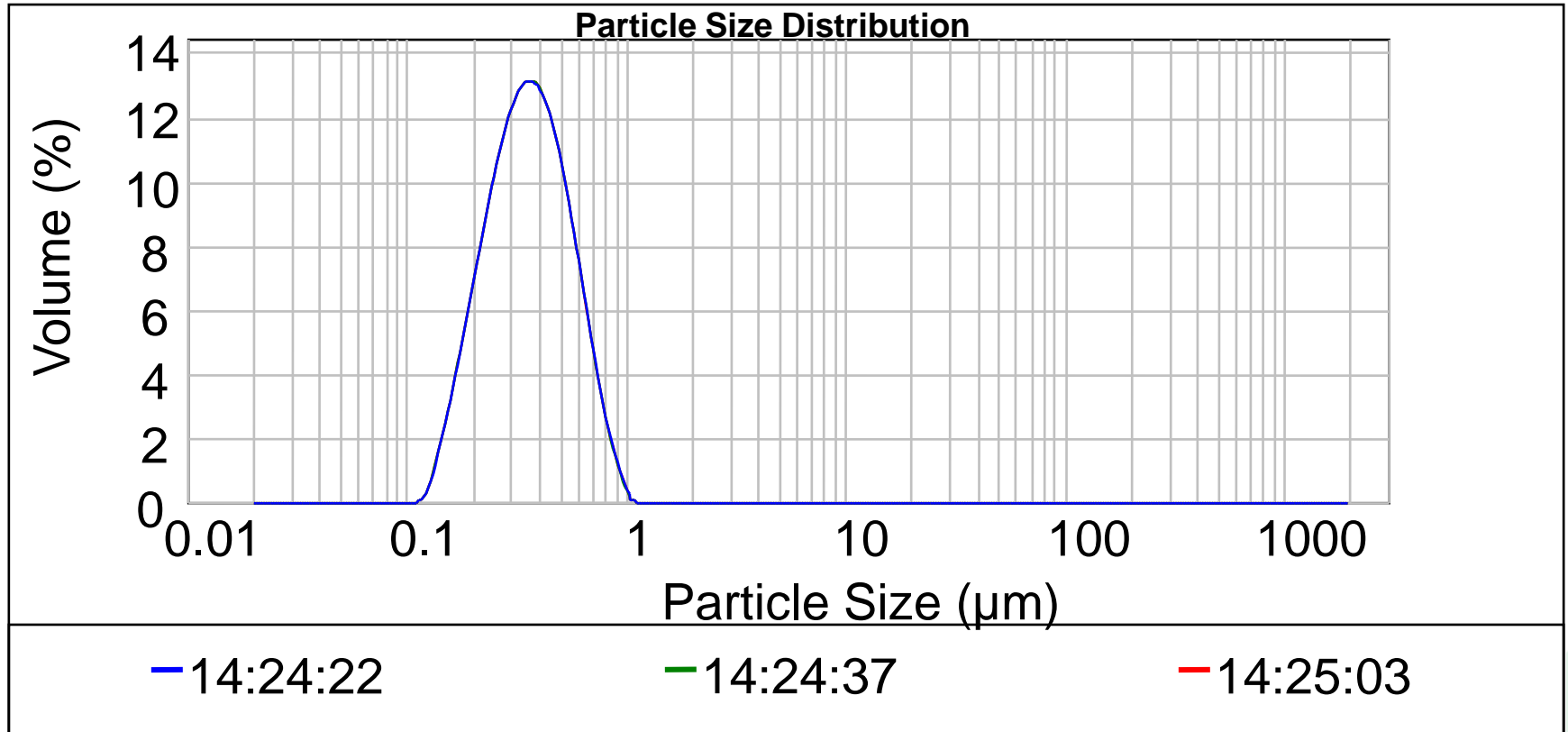
Zeta电位-在二氧化钛样品分散中的应用

二氧化钛分散在去离子水中粒径的测量结果

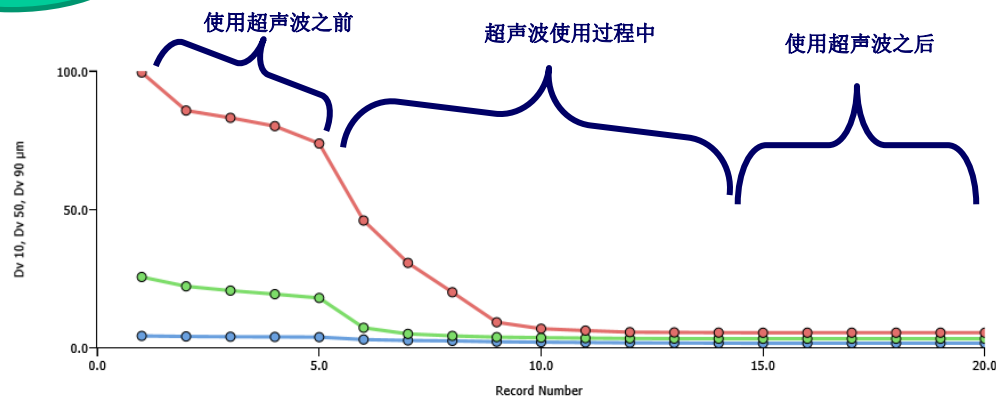
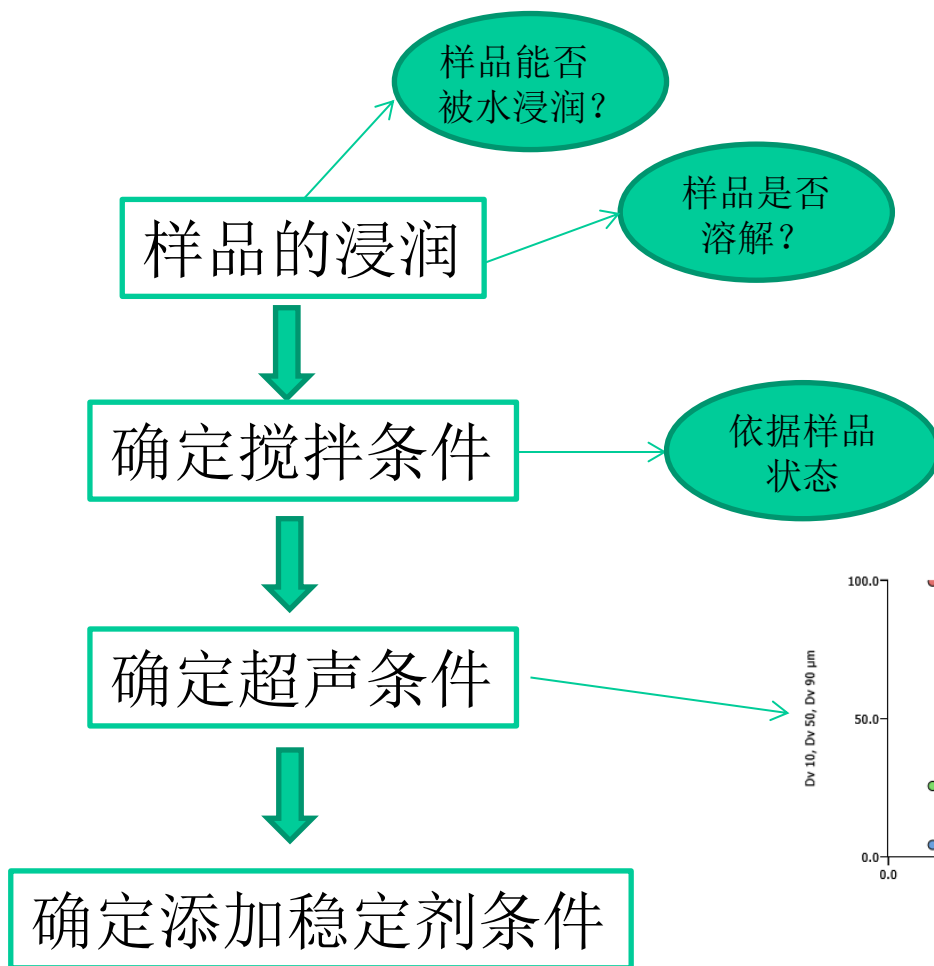


Zeta电位-在二氧化钛样品分散中的应用

0.15% 六偏磷酸钠, pH 11时的粒径结果

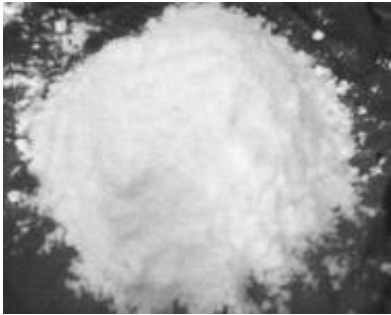


湿法分散方法的开发



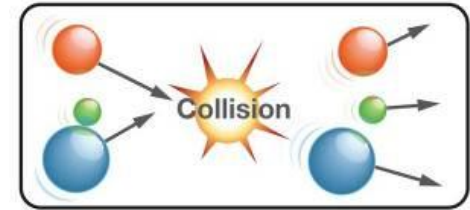
最重要的判据：重复性和重现性！

粉体（干法测量）

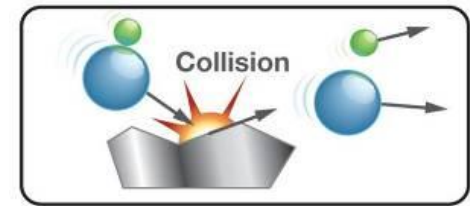


干法分分散

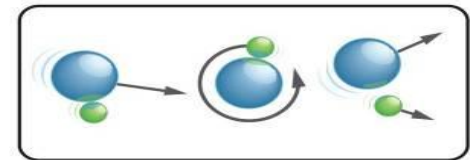
- › 所有材料悬浮在气流中
- › 只有通过光束的材料才能被测量
- › 只有物理力可用：
 - 颗粒之间的碰撞
 - 颗粒与样品池与输送管的碰撞
 - 高压气流引起的速度梯度
- › 整个过程是一个粉碎与分散的竞争过程



Particle-to-particle collisions



Particle-to-wall collisions



Velocity gradients caused by shear stress

干法分散的优势

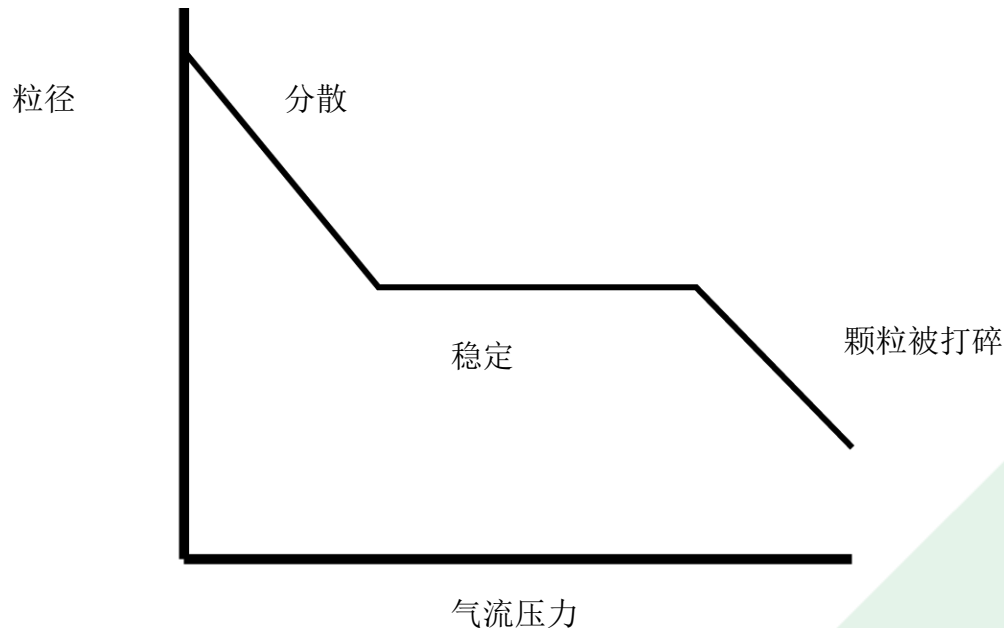
- › 无需分散溶剂，测量更加环保，成本也更低
- › 通过控制分散压力，可以有效地控制颗粒的分散程度
- › 影响因素比较简单

干法分散 – 压力滴定

- › 如何确定合适的进样气压？
- › 需要进行压力滴定
- › 什么是压力滴定？
 - 通过改变进样气压进行的一系列重复测量
 - 以高的进样气压开始，逐渐降低气压进行测量，避免交叉污染
 - 一般而言，气压按**4, 3, 2, 1, 0.5 bar** 设定
 - 您可以建立**SOP**轻松实现压力滴定

干法分散 – 压力滴定

- › 在低压阶段，样品颗粒开始分散
- › 随着压力逐渐提高，我们可以看到结果趋于稳定。
- › 随着压力的进一步增加，粒径结果显著降低，意味着颗粒开始被高压破碎



干法分散 – 如何确定合适的进样压力？

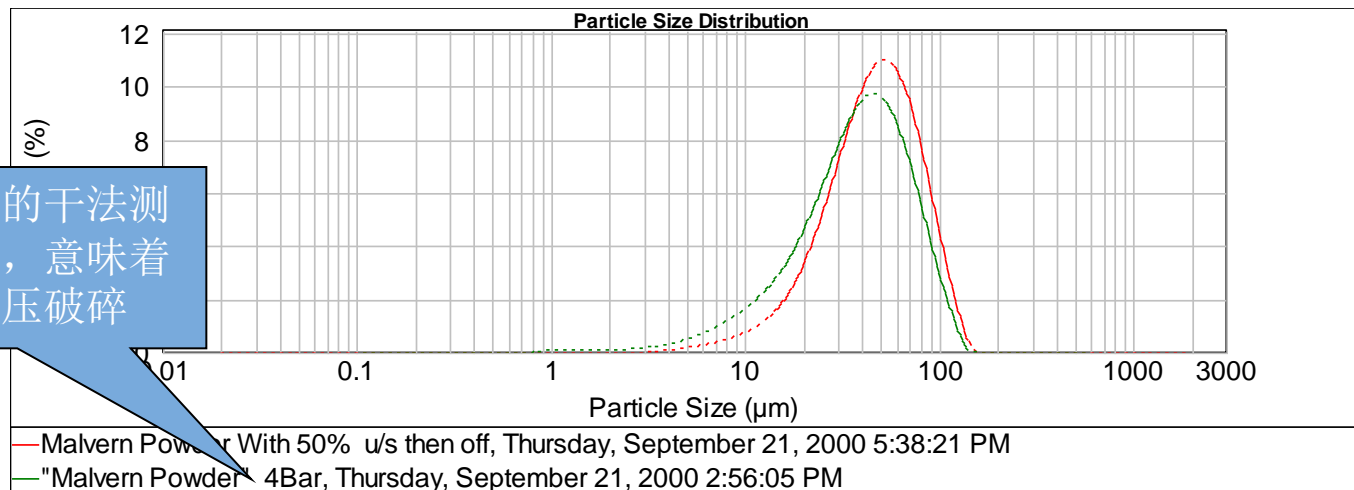
› ISO13320-1 第6.2.3.2 部分指出：

It is necessary to check that comminution of the particles does not occur and conversely that a good dispersion has been achieved. This is usually done by direct comparison of dry dispersion with a liquid one: ideally, the results should be the same.

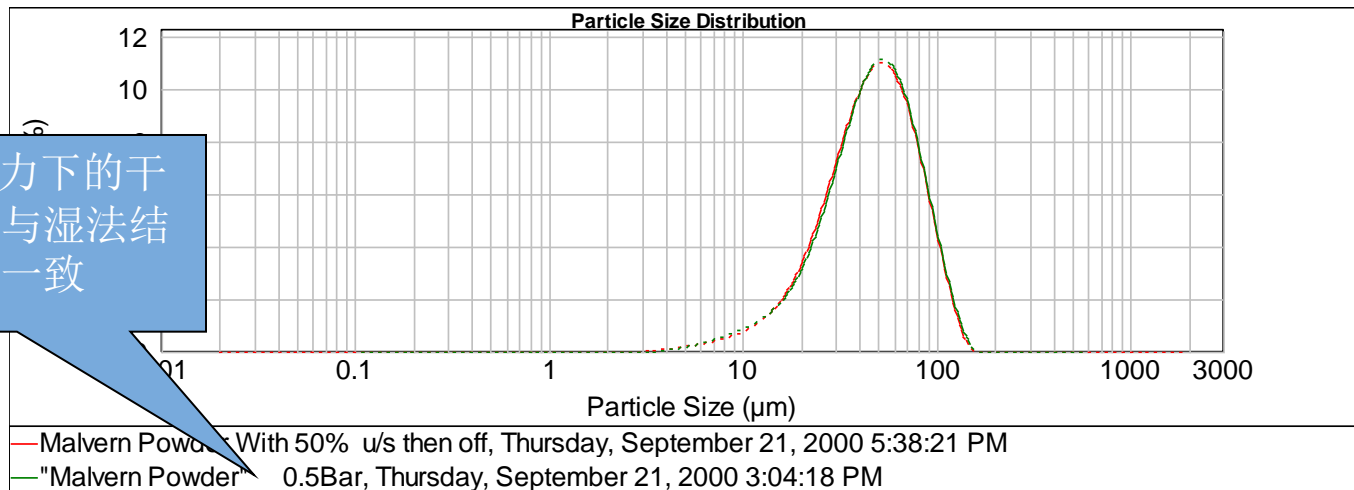
- › 如果可能的话，与使用其他测量方法（如湿法测量）得到的粒径结果进行比较，确定最佳气压。需要确认样品颗粒并没有被高压粉碎

干法分散条件确认- 使用其它方法如湿法

4bar压力下的干法测量结果更小，意味着颗粒被高压破碎



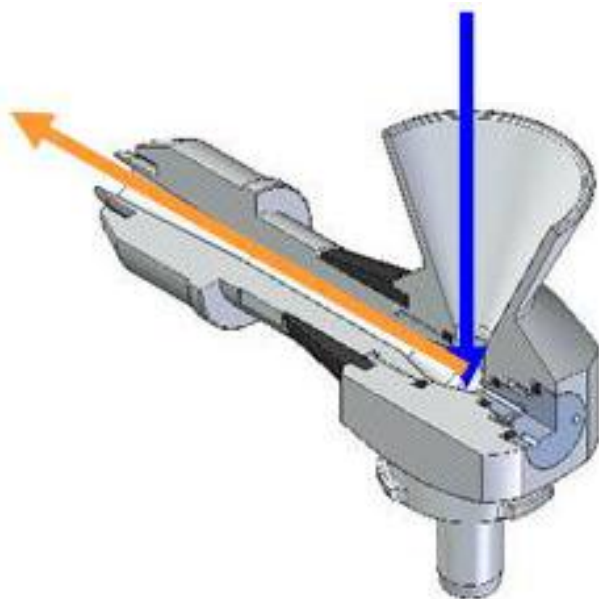
在0.5bar压力下的干法测量结果与湿法结果十分一致



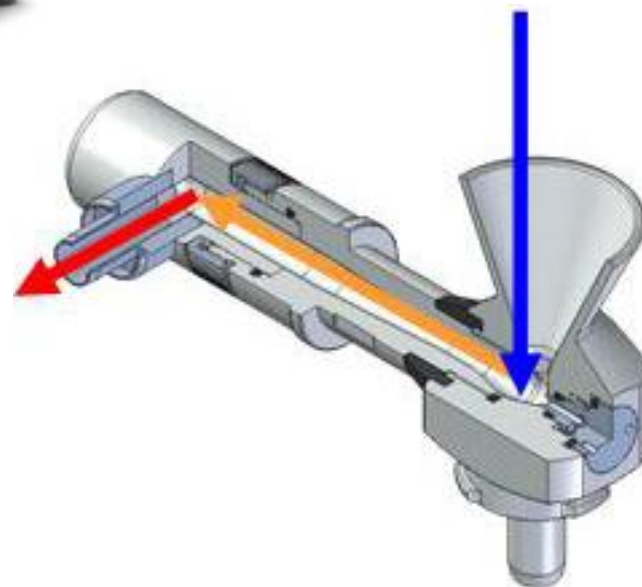
干法分分散



AERO S

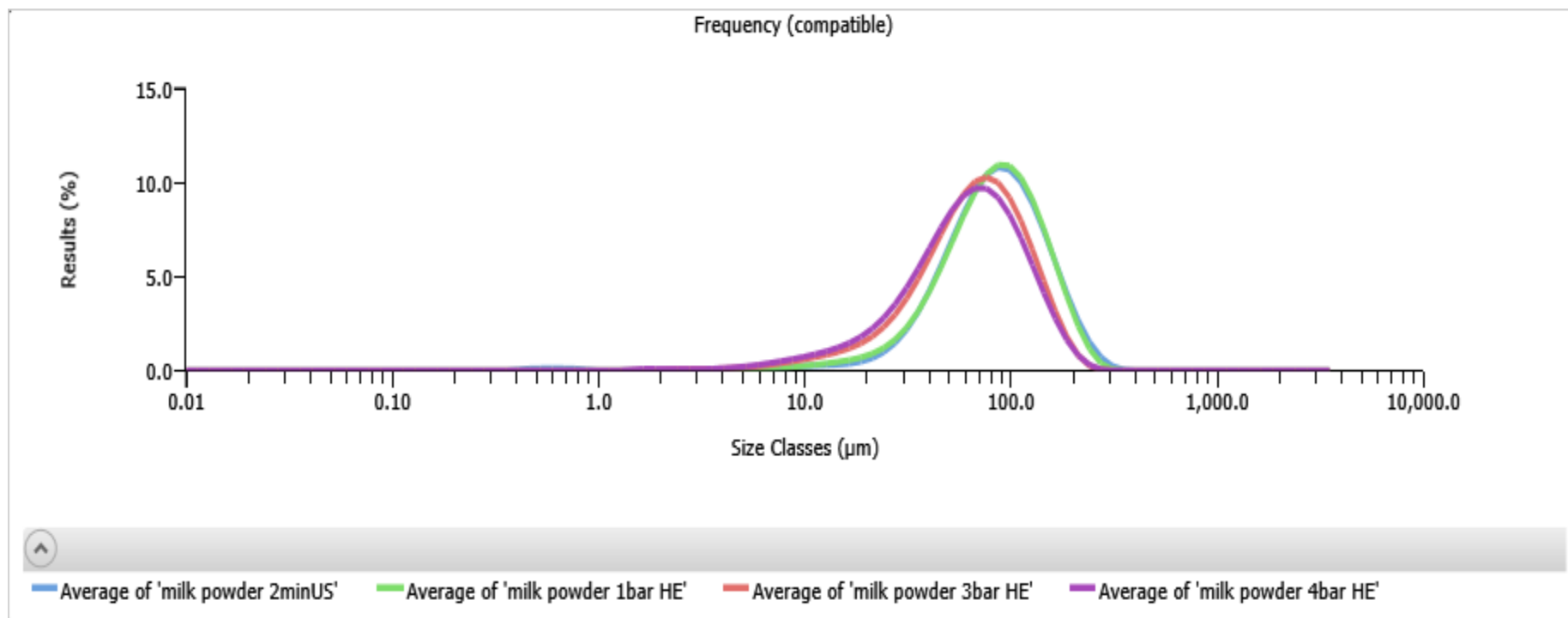


标准文丘里管



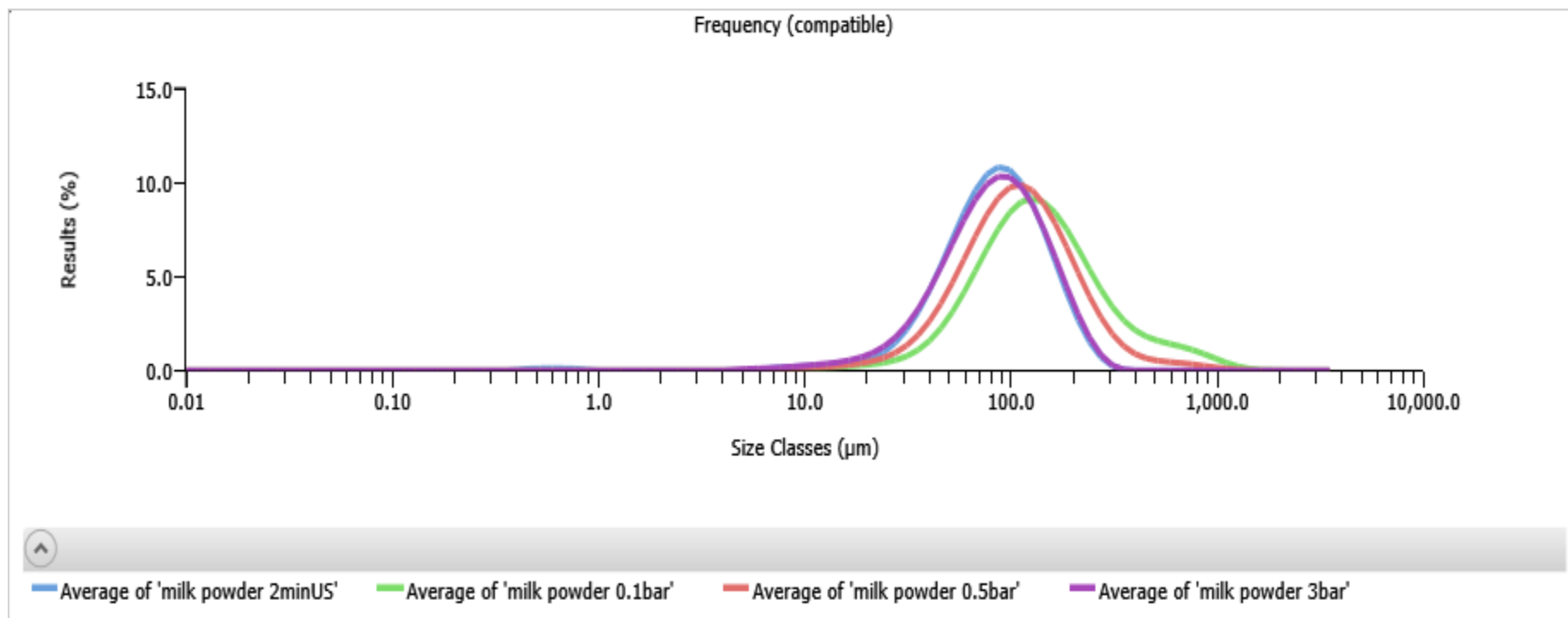
高能文丘里管

干法分散（测量奶粉样品）



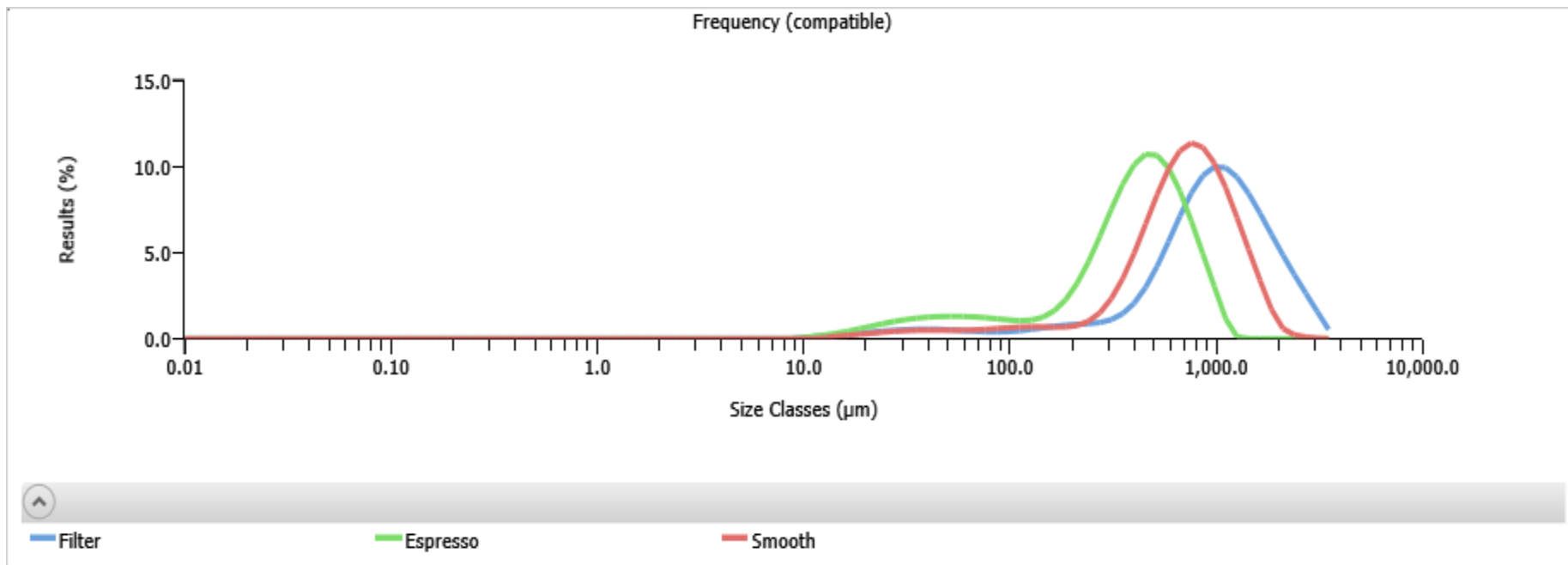
使用高能文丘里管在不同压力下的测试结果和湿法结果

干法分散（测量奶粉样品）



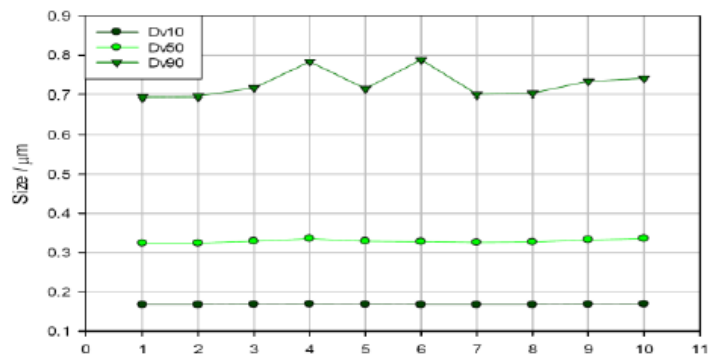
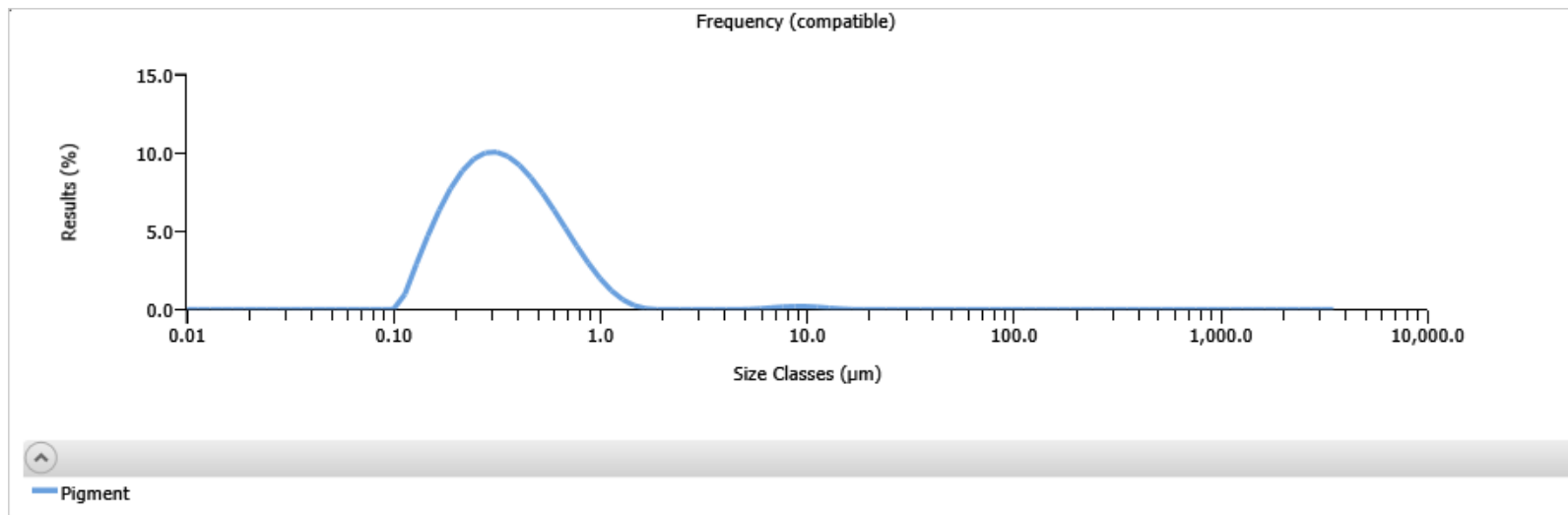
使用标准文丘里管在不同压力下的测试结果和湿法结果

干法分分散（测量咖啡样品）



使用标准文丘里管测量三种咖啡样品

干法分分散（测量颜料样品）



	Dv 10 (μm)	Dv 50 (μm)	Dv 90 (μm)
Mean	0.168	0.329	0.727
1xStd Dev	0.000727	0.00425	0.0344
1xRSD (%)	0.434	1.29	4.73

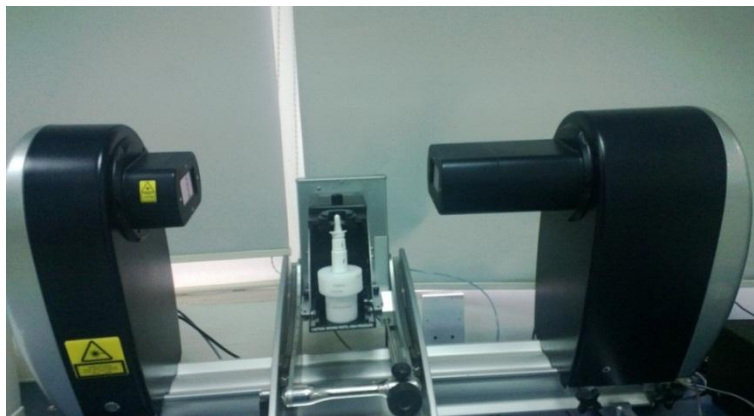
使用高能文丘里管测量10次颜料样品

雾滴（气雾粉雾液雾）



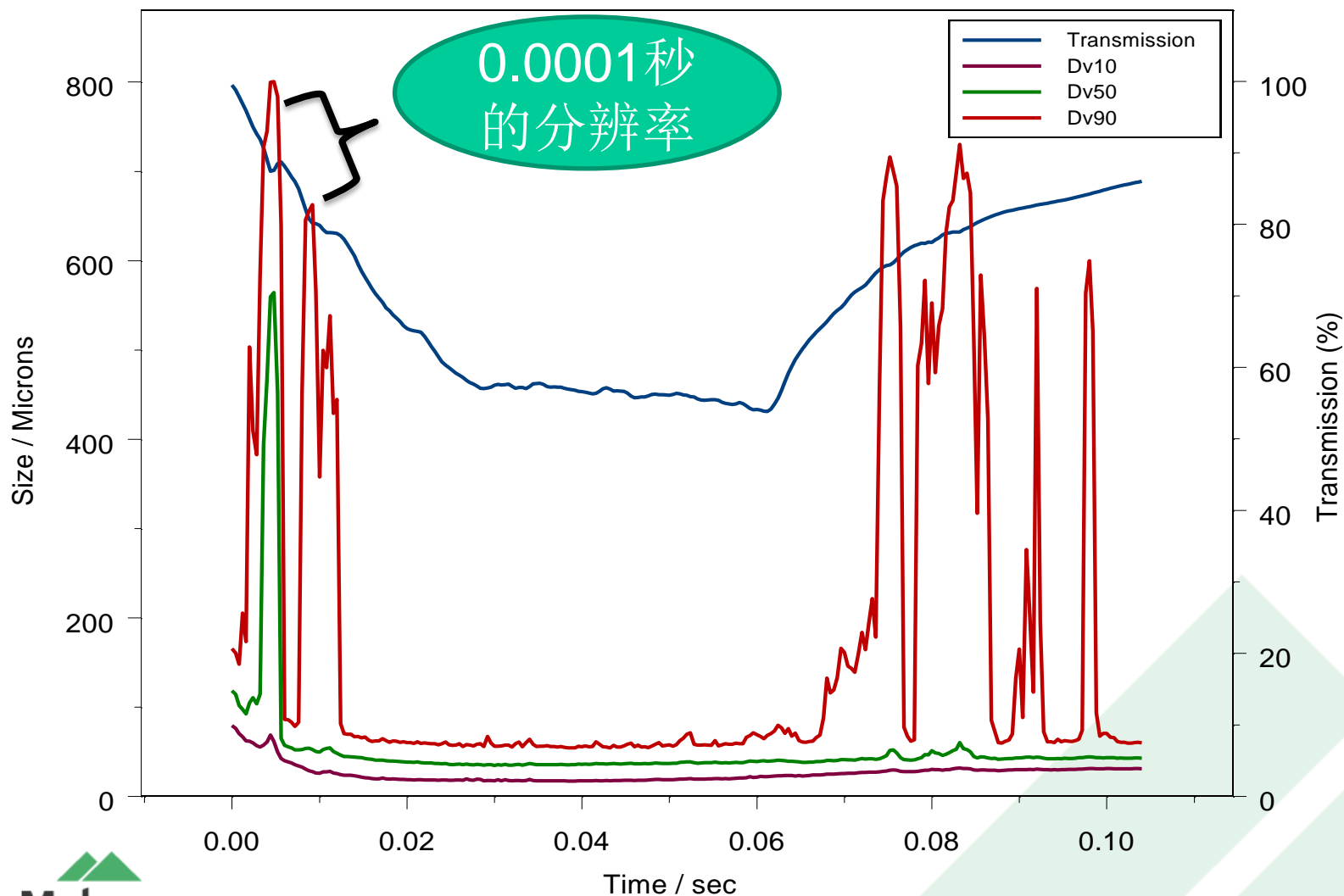
雾滴（气雾粉雾液雾）

- 空间设计更为灵活，便于各种雾滴发生器喷射
- 带有多种附件，适合各种雾滴颗粒测量

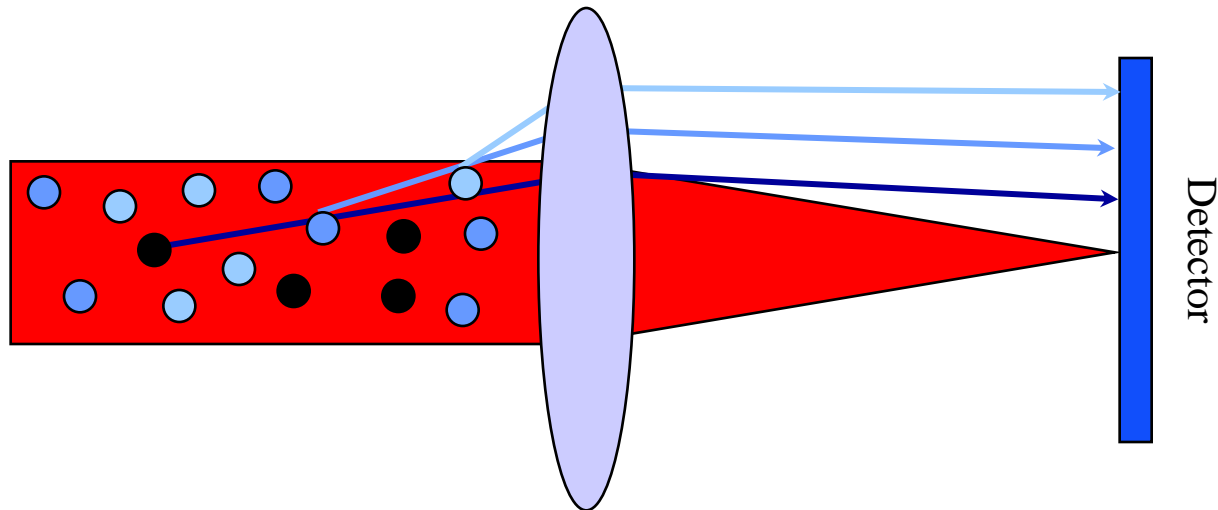


最快的采样速率：10000次/秒

- 应对高速运动的颗粒

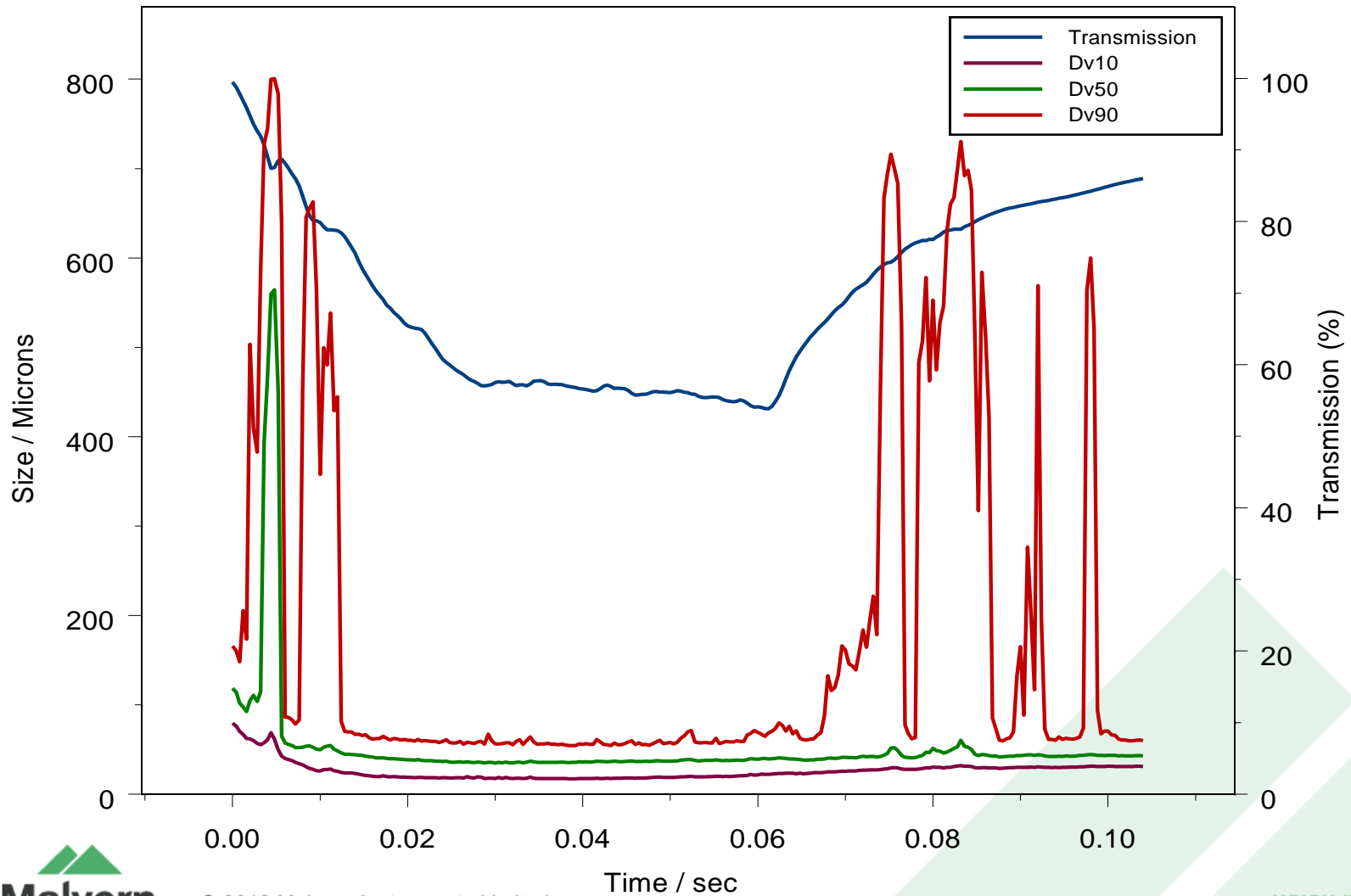


Spraytec 高浓度的专利分析技术

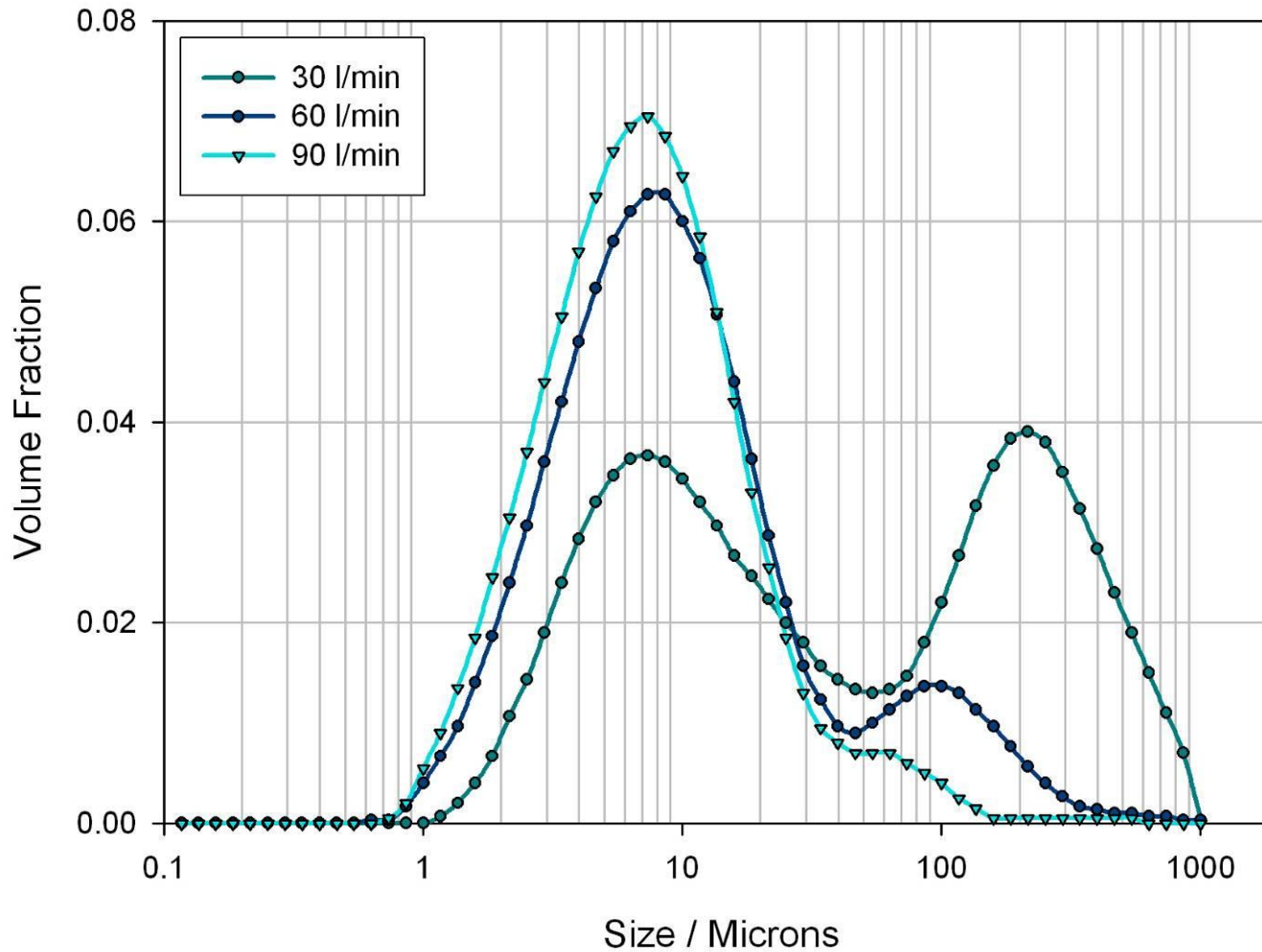


通过对高浓度样品分析方法的修正，从而避免因多重散射造成的结果偏差

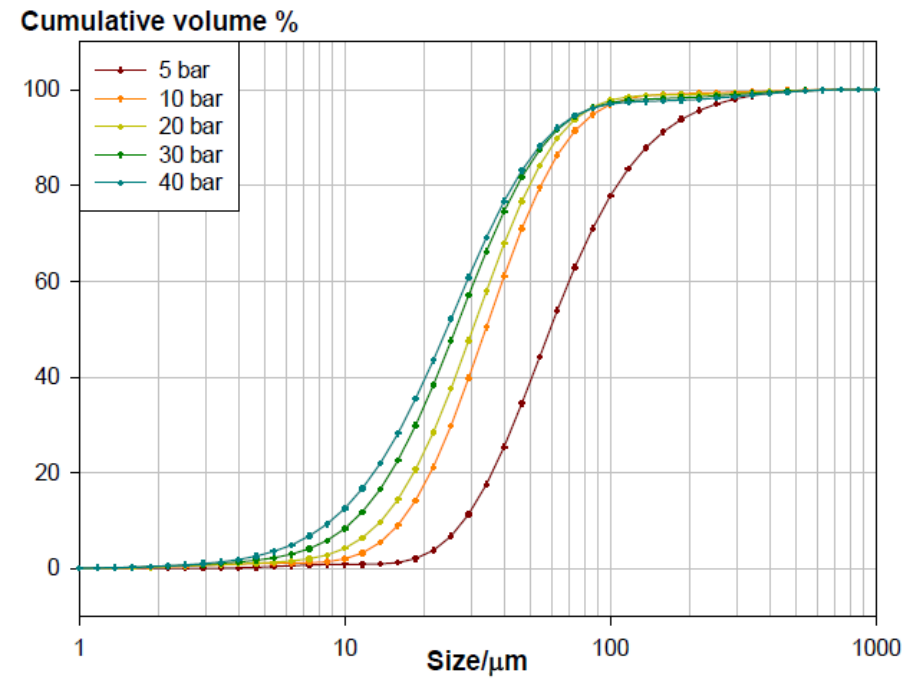
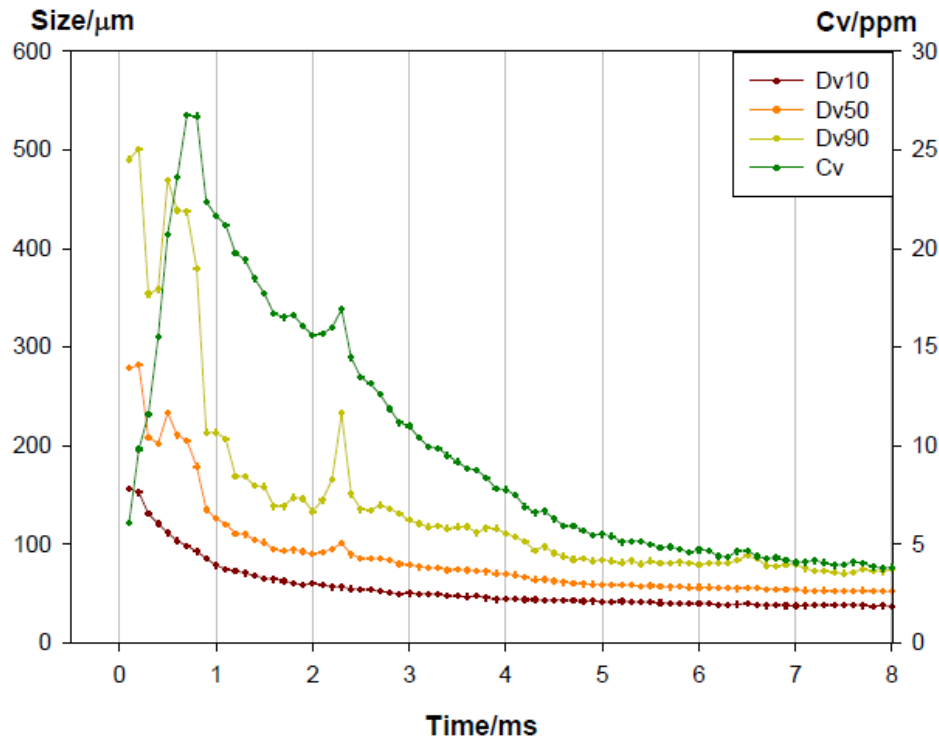
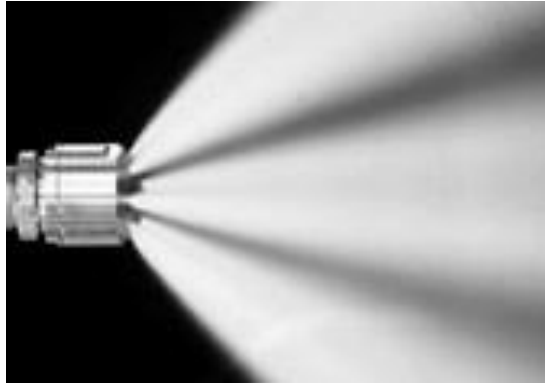
鼻喷雾中的应用



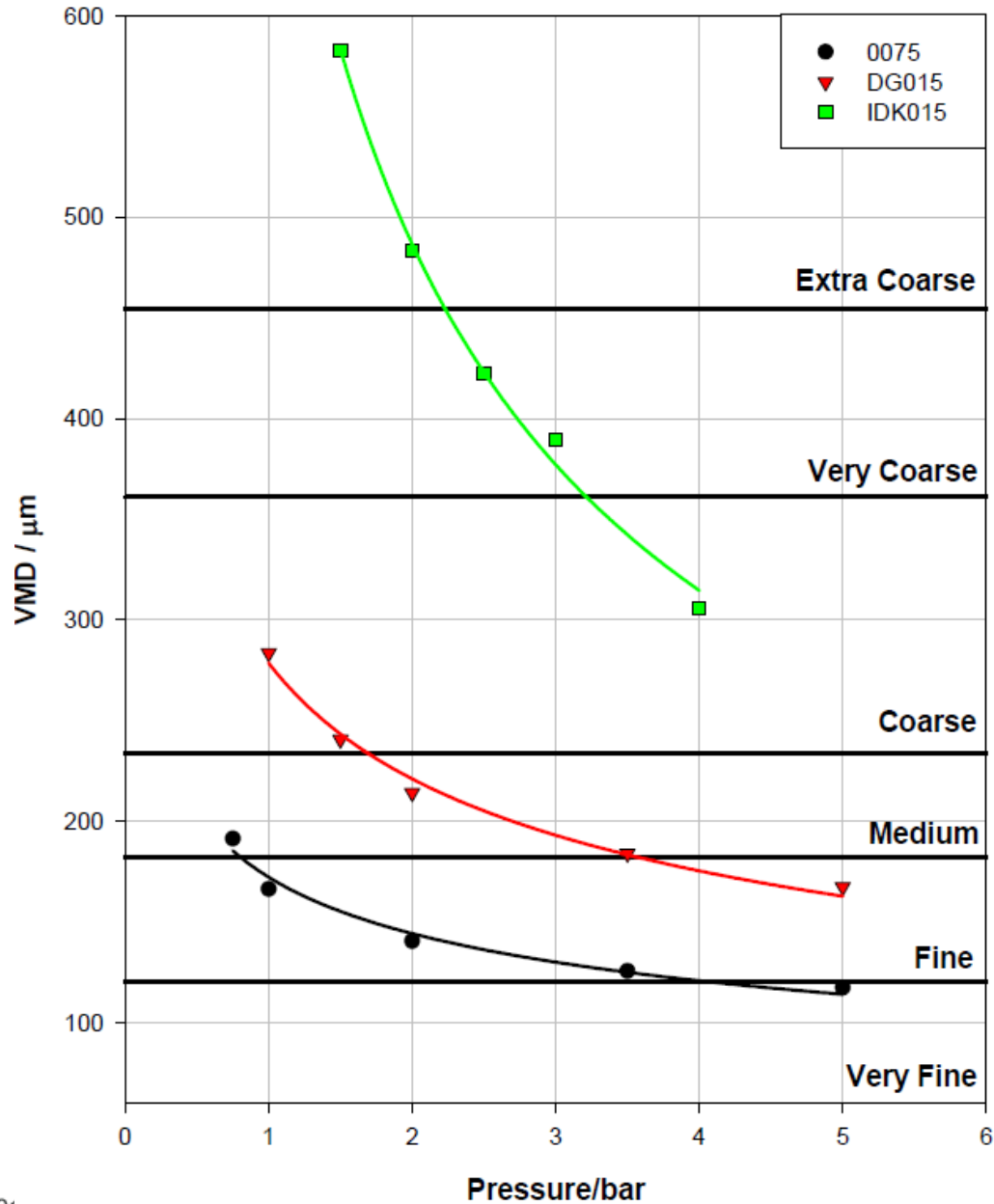
吸入式药物研发



汽柴油发动机



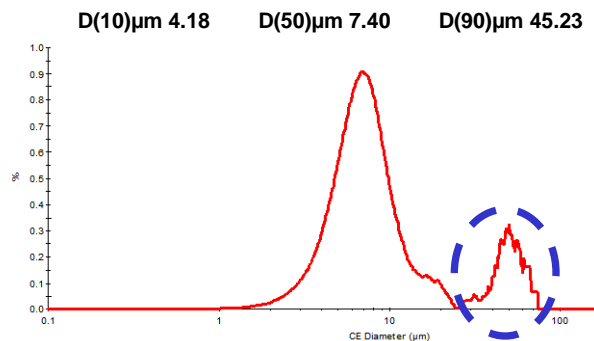
农业药物喷洒应用



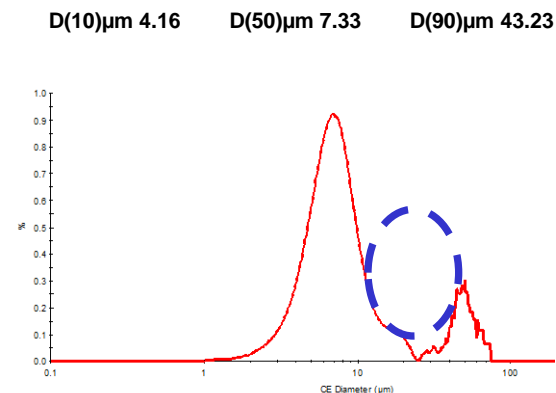
图像分析技术

- 确定团聚状态

仅仅粒径分布

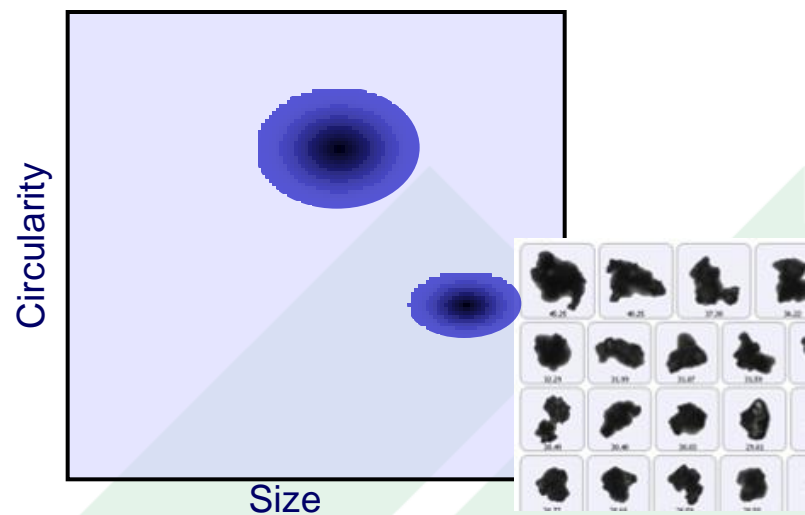
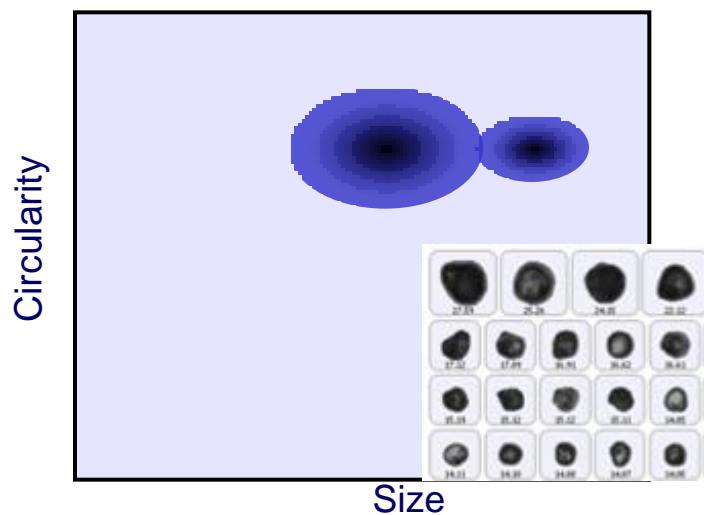


Large Primary
Particles



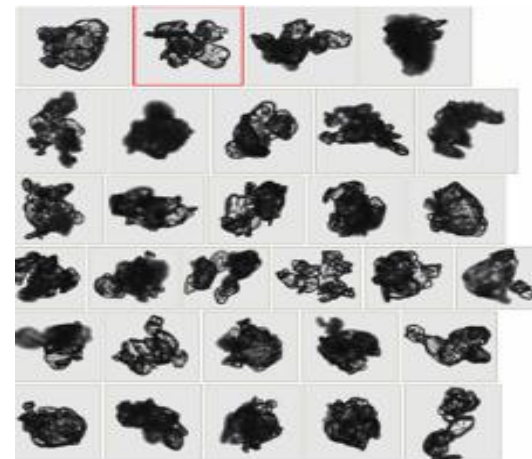
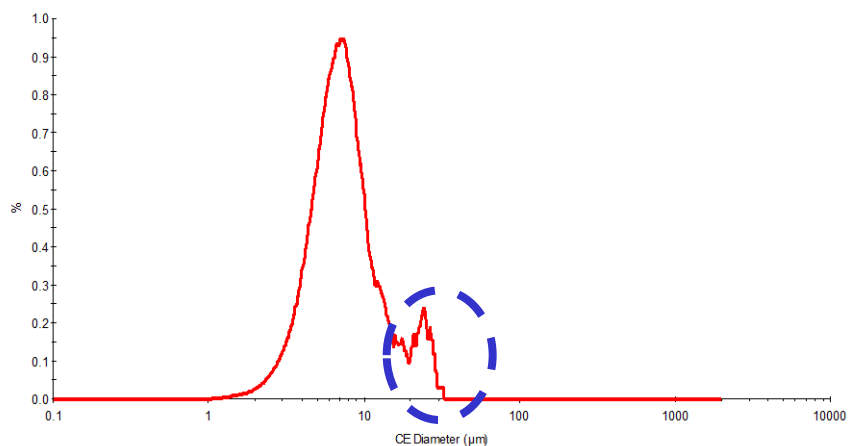
Aggregates

粒径&形状分布

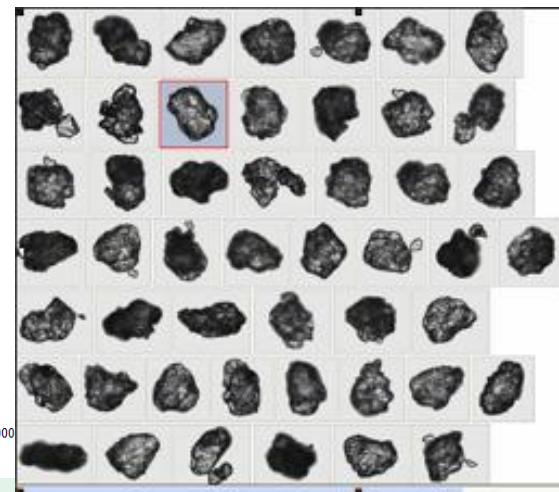
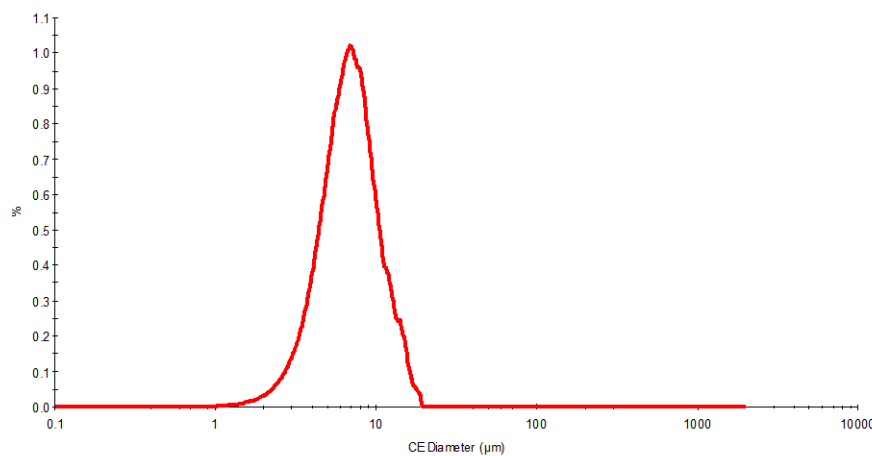


- 确定分散条件

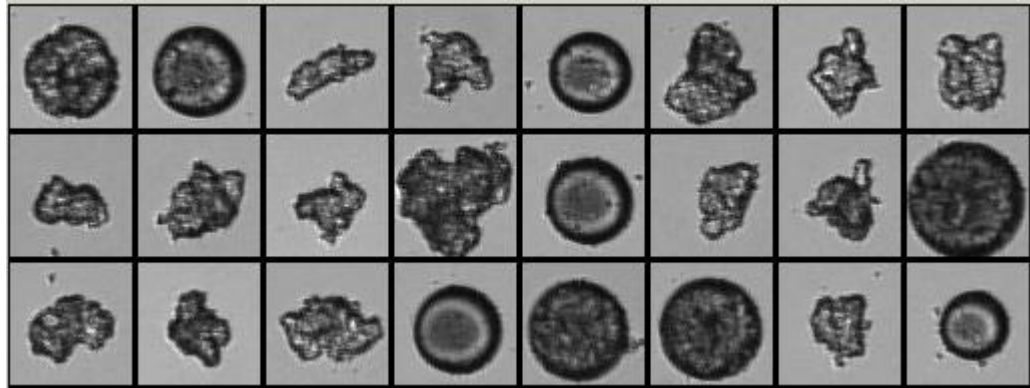
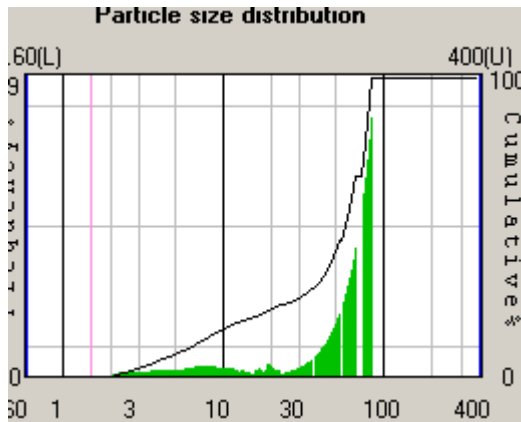
无超声



超声

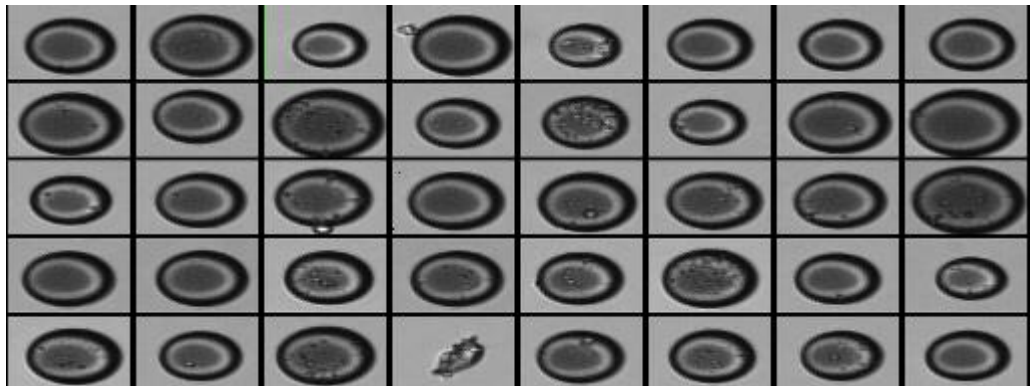
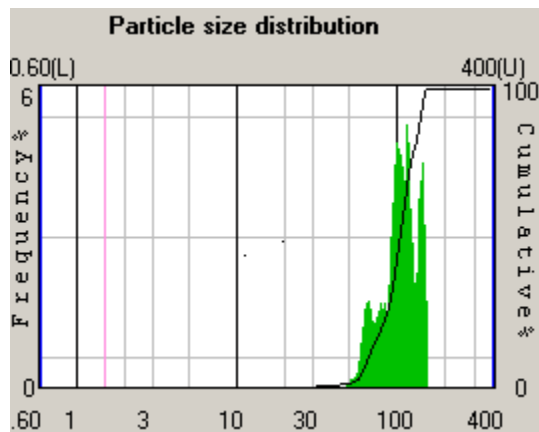


- 确定分散条件



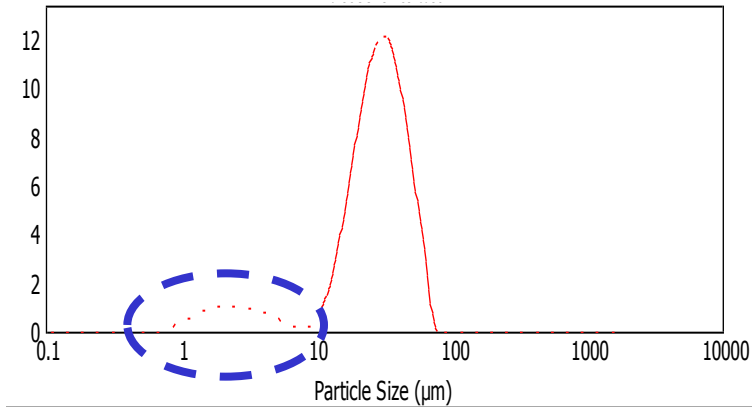
太强的超声— 颗粒破碎

比较合适的超声 — 颗粒保存较好

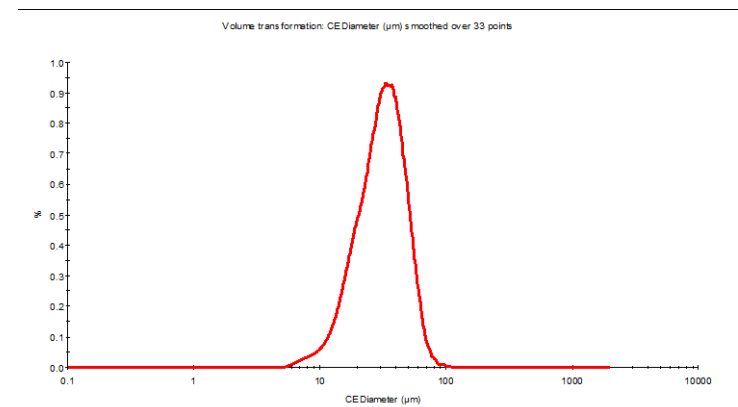
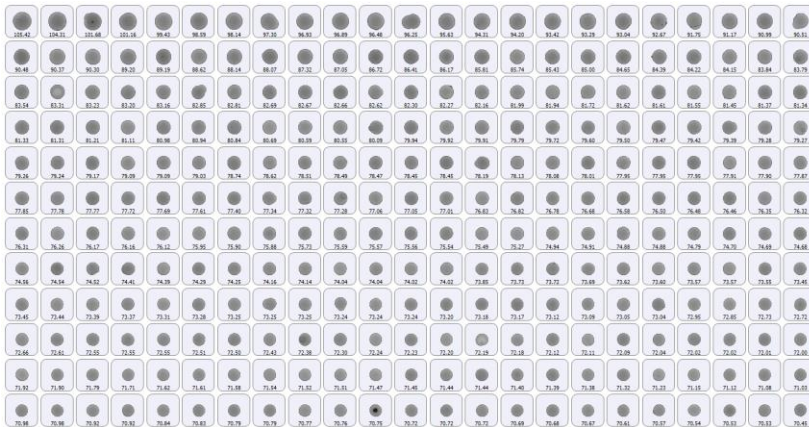
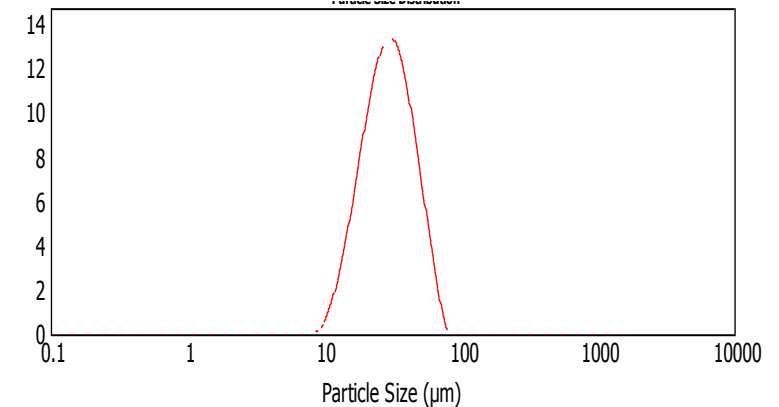


- 确定衍射模型

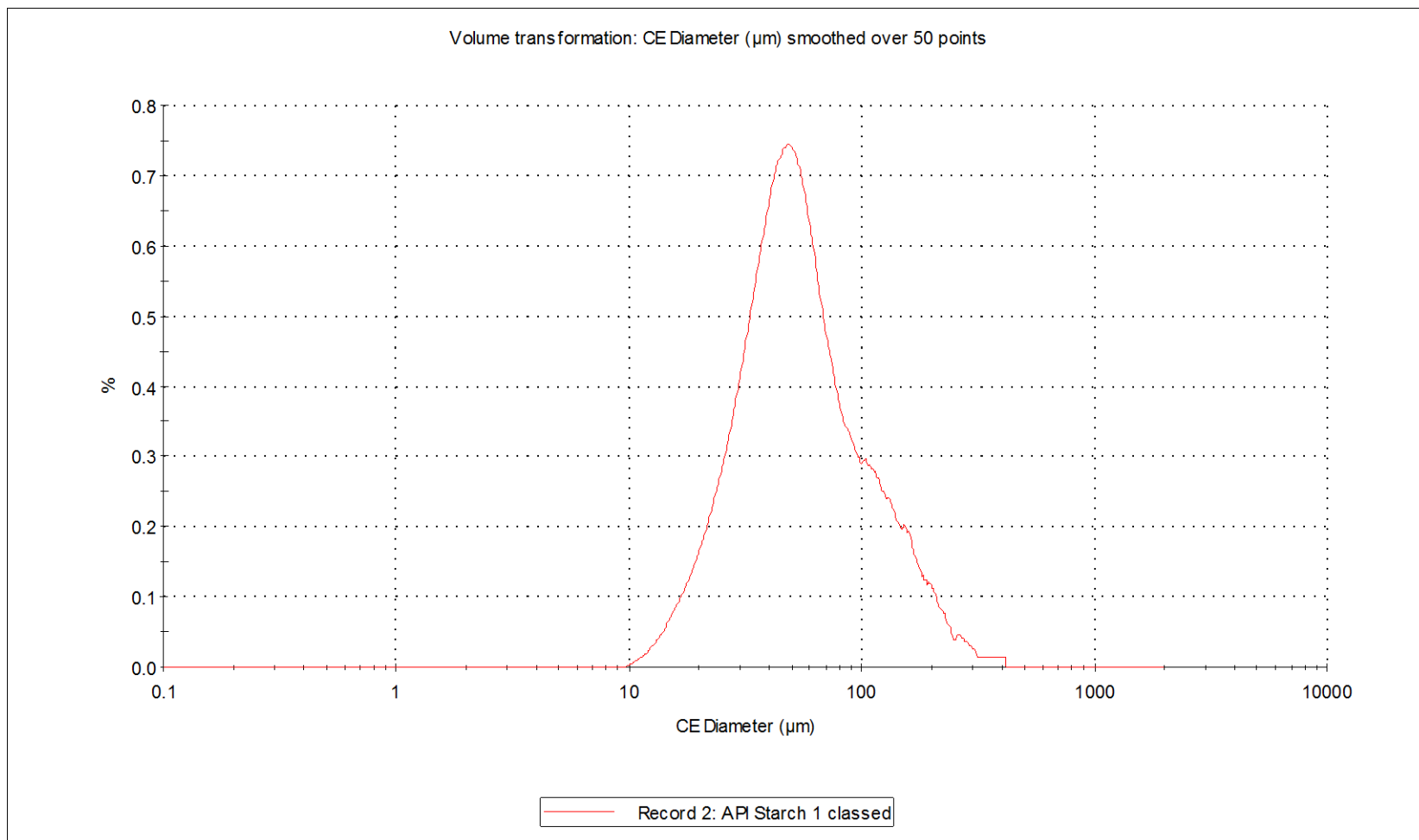
Fraunhofer



Mie



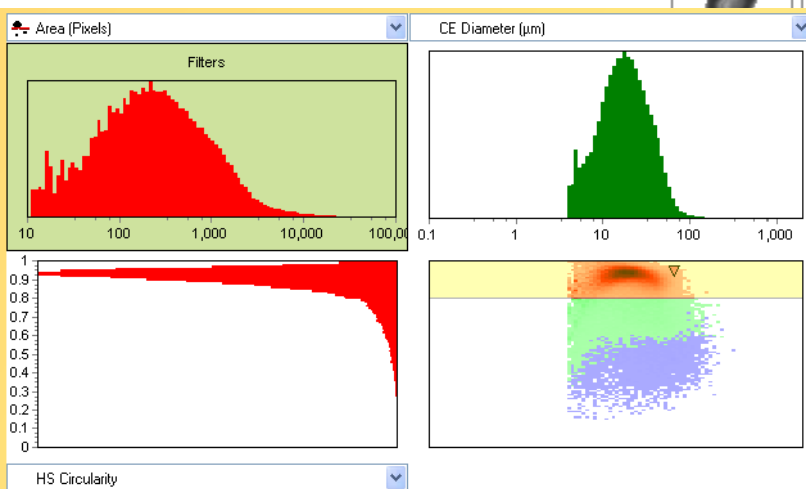
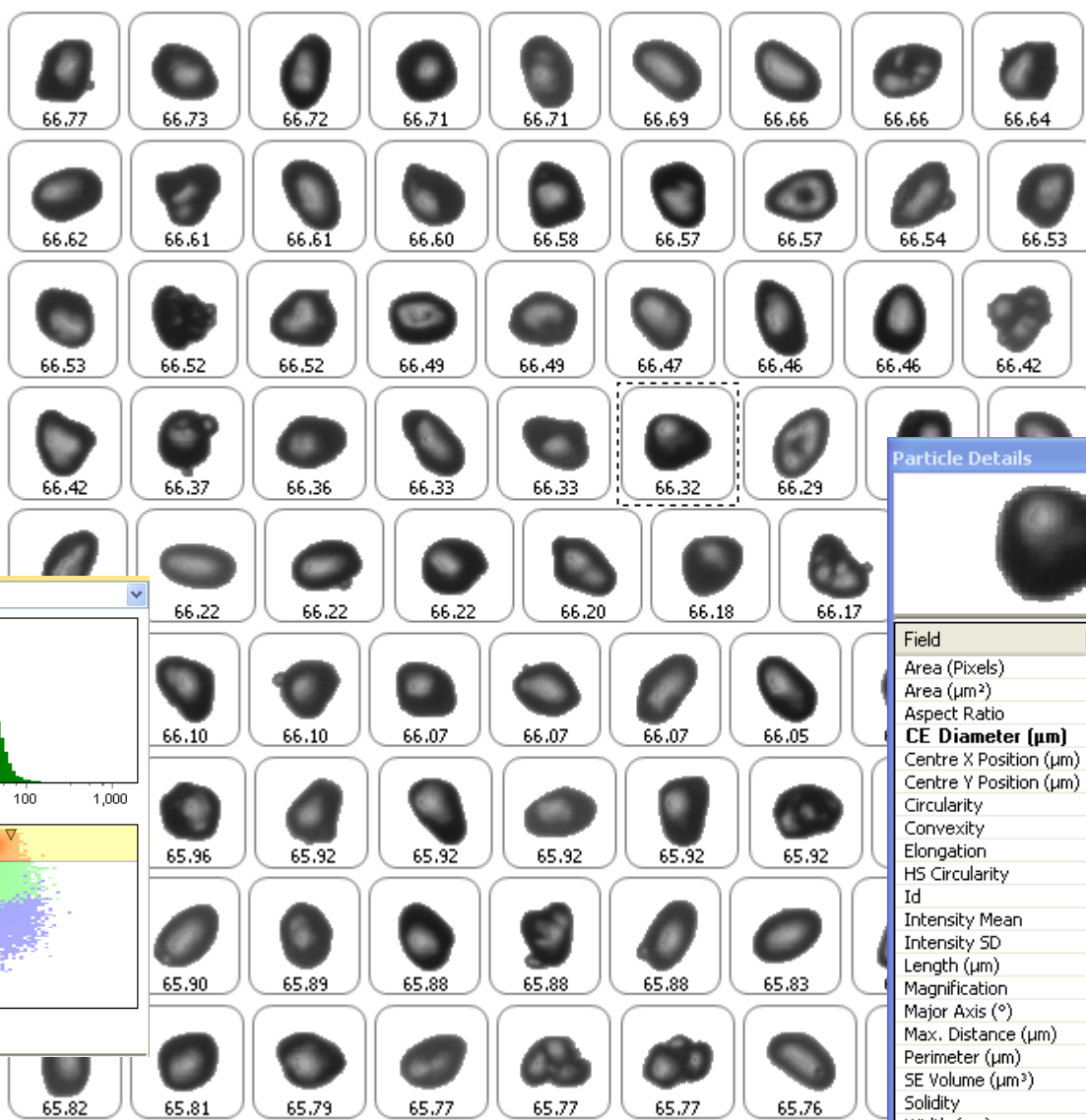
API & 淀粉混合物



Morphologi G3 - API & 淀粉混合物

淀粉

- 高圆度
- 低延伸度

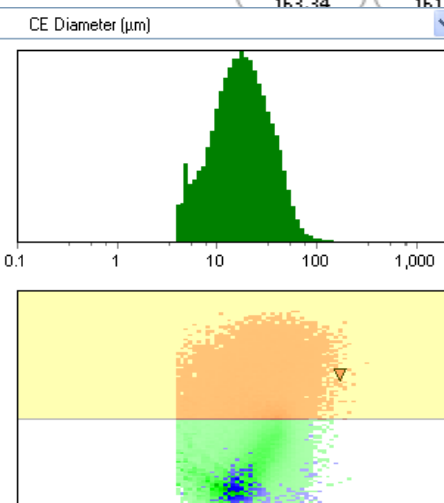
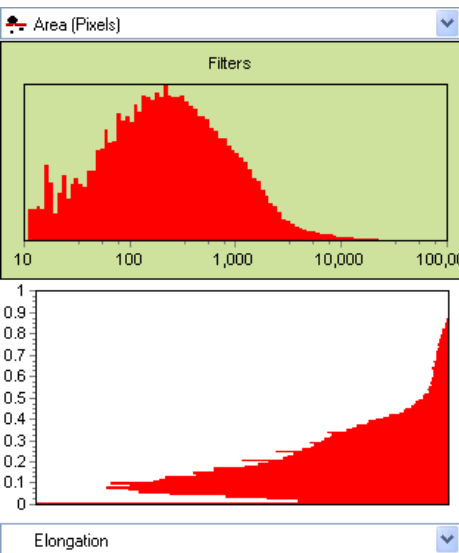
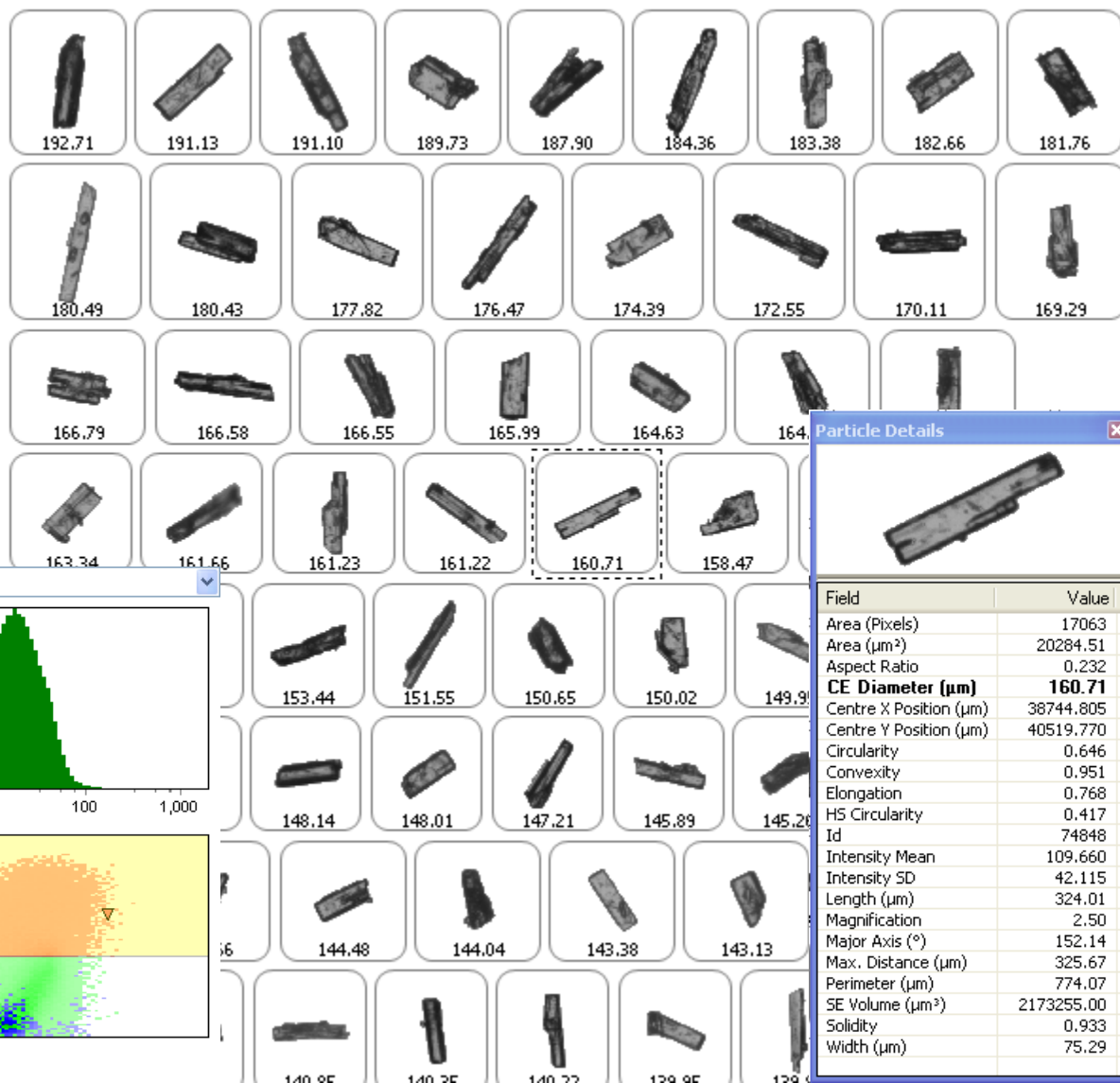


Particle Details	
Field	Value
Area (Pixels)	2906
Area (µm²)	3454.66
Aspect Ratio	0.852
CE Diameter (µm)	66.32
Centre X Position (µm)	44574.977
Centre Y Position (µm)	25772.127
Circularity	0.958
Convexity	0.985
Elongation	0.148
HS Circularity	0.918
Id	92767
Intensity Mean	63.035
Intensity SD	36.345
Length (µm)	73.33
Magnification	2.50
Major Axis (°)	178.56
Max. Distance (µm)	74.03
Perimeter (µm)	213.89
SE Volume (µm³)	152746.41
Solidity	0.996
Width (µm)	62.48

Morphologi G3 - API & 淀粉混合物

API

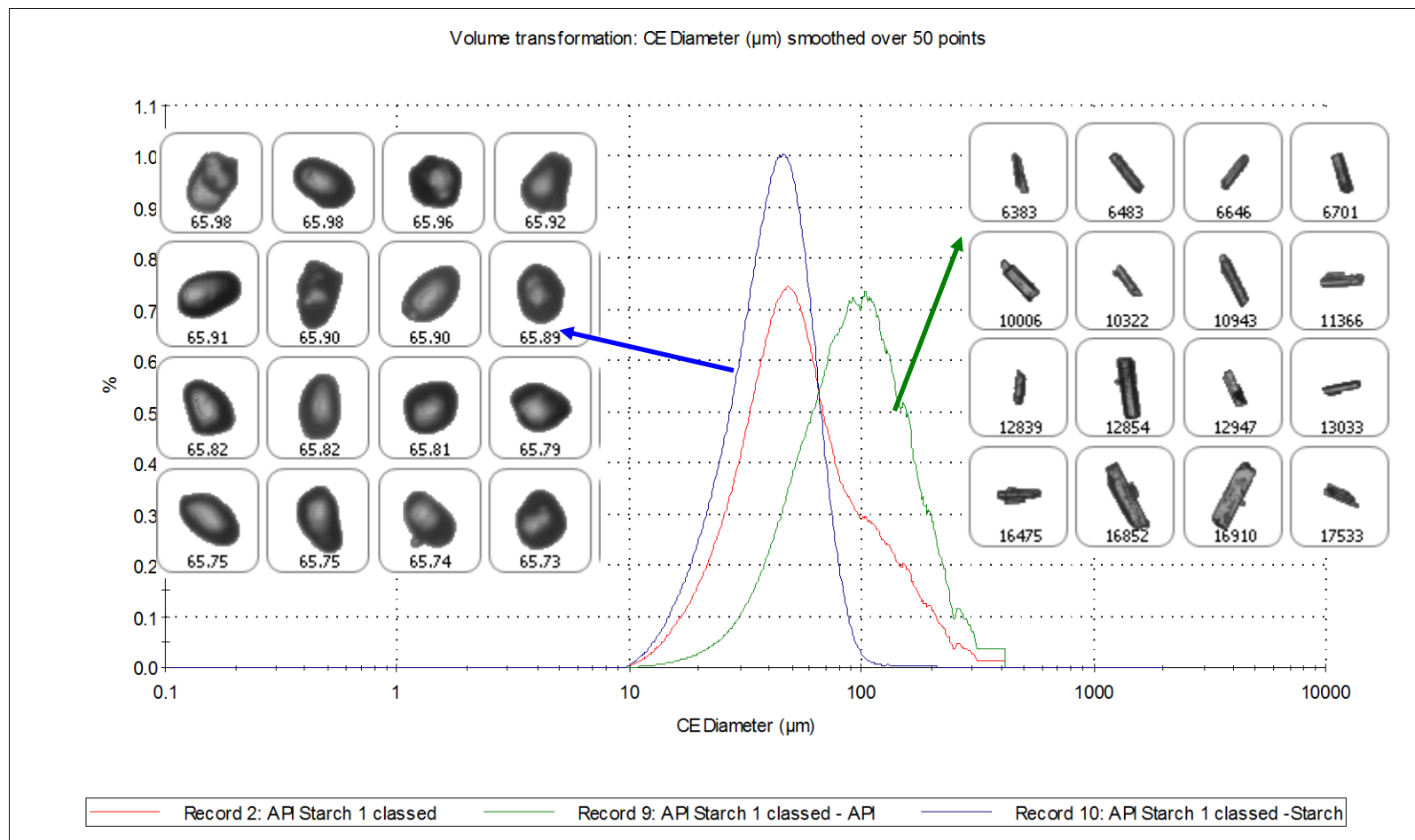
- 高延伸度
- 低圆度



Particle Details	
Field	Value
Area (Pixels)	17063
Area (μm ²)	20284.51
Aspect Ratio	0.232
CE Diameter (μm)	160.71
Centre X Position (μm)	38744.805
Centre Y Position (μm)	40519.770
Circularity	0.646
Convexity	0.951
Elongation	0.768
HS Circularity	0.417
Id	74848
Intensity Mean	109.660
Intensity SD	42.115
Length (μm)	324.01
Magnification	2.50
Major Axis (°)	152.14
Max. Distance (μm)	325.67
Perimeter (μm)	774.07
SE Volume (μm ³)	2173255.00
Solidity	0.933
Width (μm)	75.29

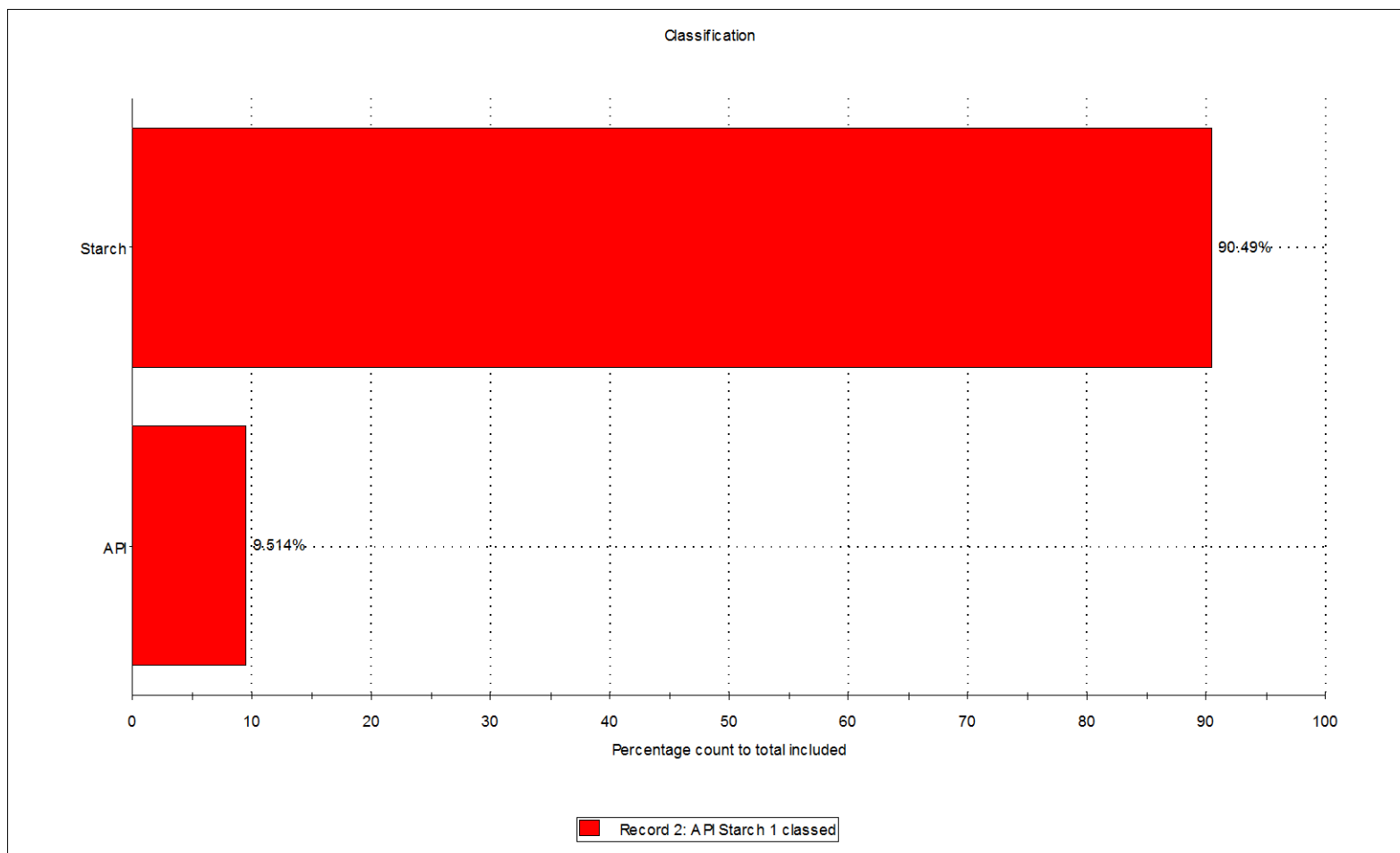
Morphologi G3 - API & 淀粉混合物

› CE Diam. (vol) for **Mixture**, **API(39%)** and **Starch (61%)**



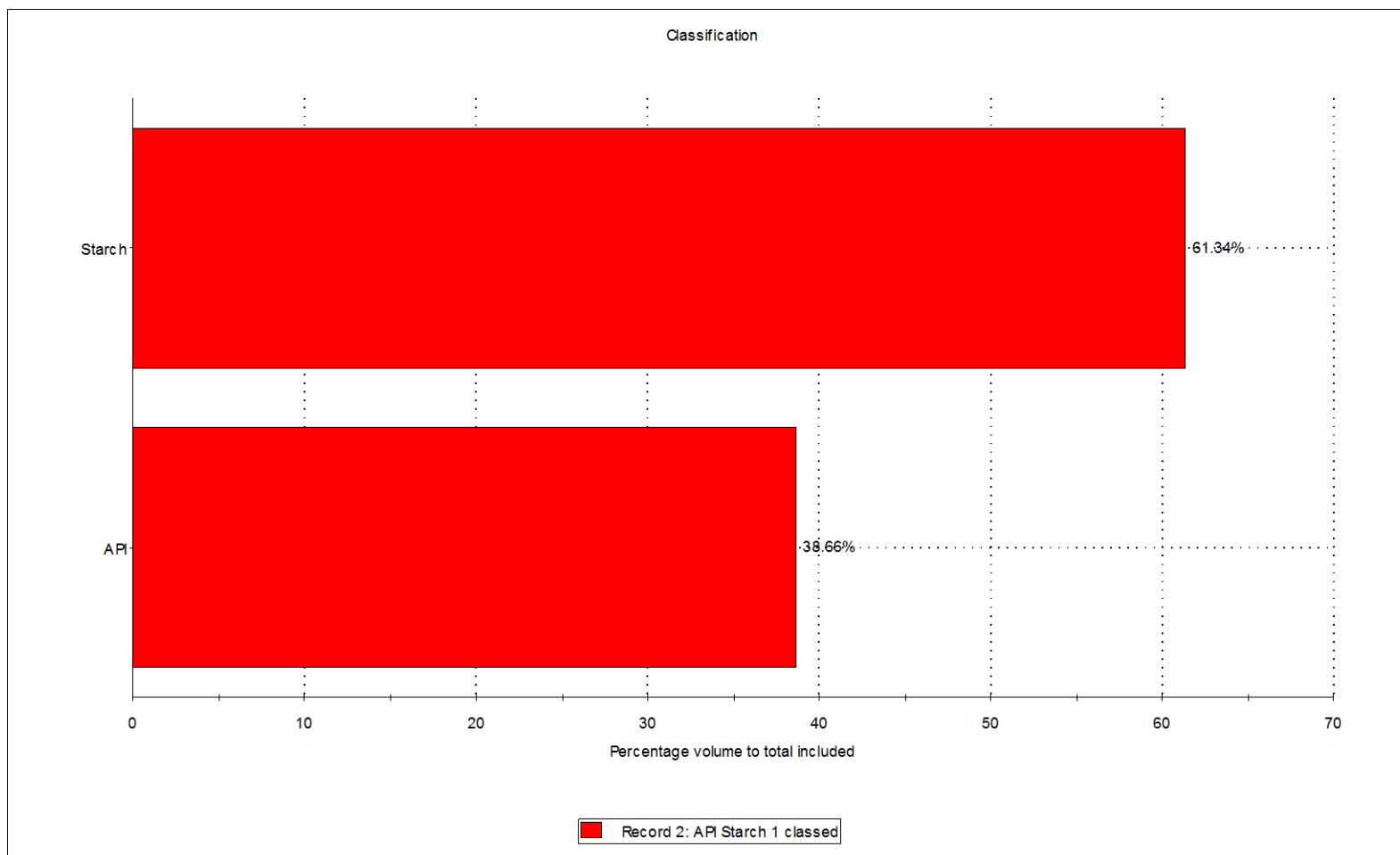
Morphologi G3 - API & 淀粉混合物

➤ 数量分布, API 9.5% and 淀粉 90.5%



Morphologi G3 - API & 淀粉混合物

➤ 体积分布, API 38.7% and Starch 61.3%

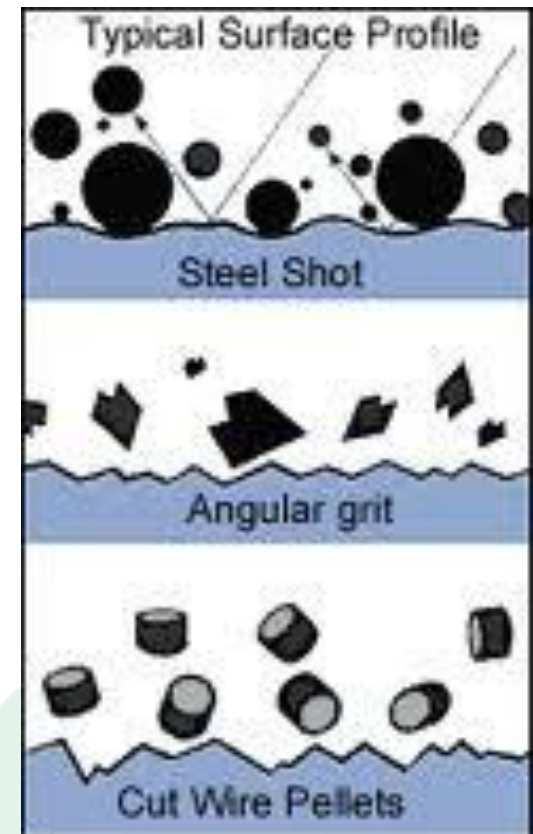
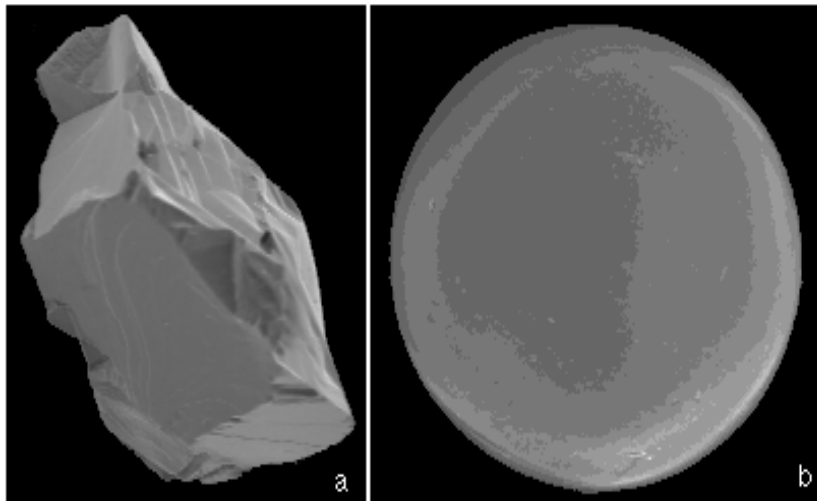


Abrasives



Abrasives

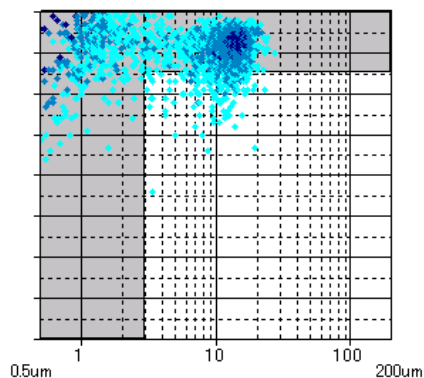
- › 抛光效率受研磨料的颗粒大小及形态影响很大



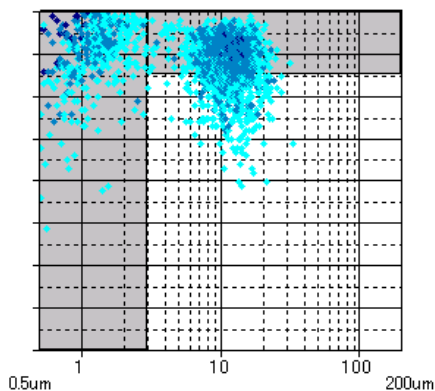
粒形要求- 抛光材料的圆度对于抛光效率产生影响

- 控制粒径较大、圆度较低的粒子比例

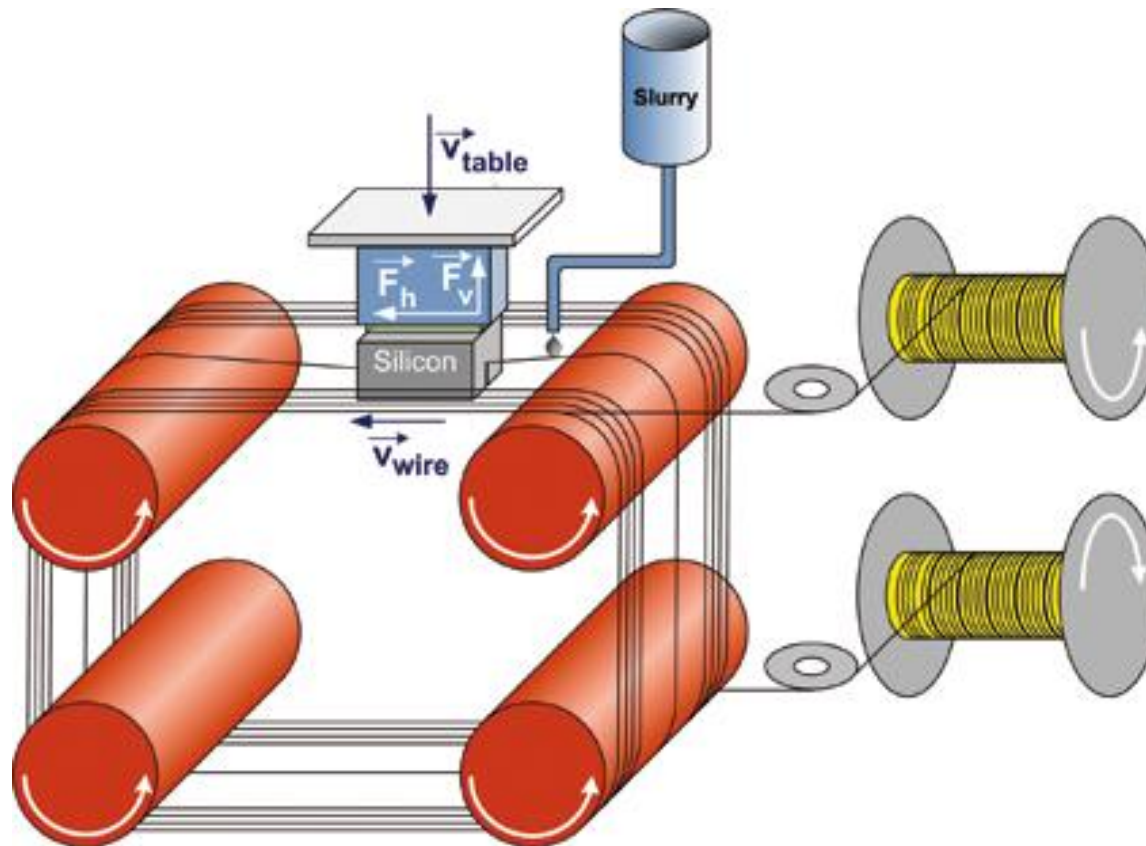
% Particles
with
Circularity
< 0.85
= 5.9%



% Particles
with
Circularity
< 0.85
= 15.2%

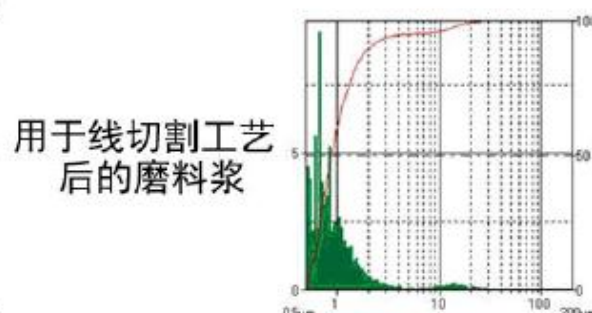
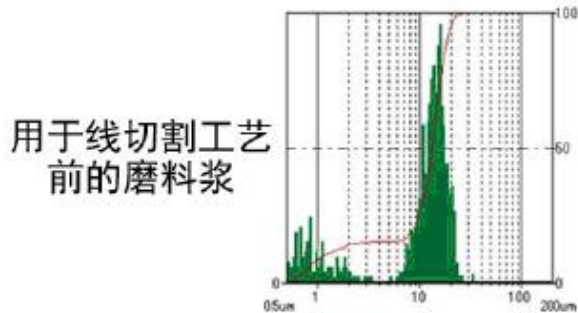


光伏行业硅晶片切割

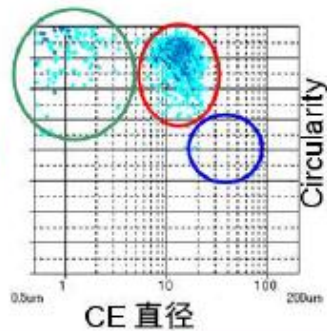


监控细颗粒！ – 研磨料的循环使用

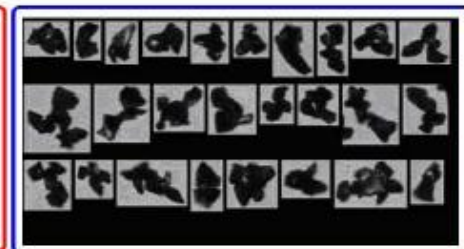
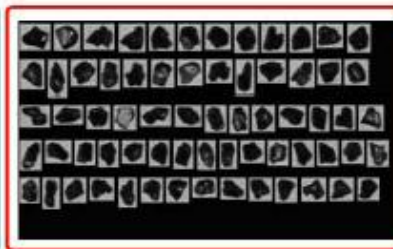
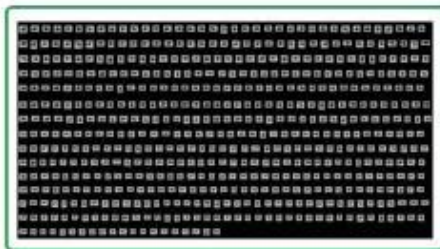
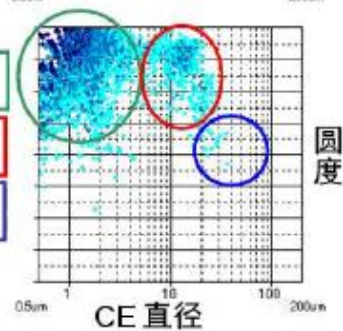
- ▶ 切割通常在悬浮有研磨料的油中进行
- ▶ 太多的细颗粒将会降低切割质量
- ▶ 控制研磨料中细颗粒比例，去除细颗粒 - 可以循环使用



细颗粒 3.1%
原始磨料颗粒 82.3%
团聚体 0%

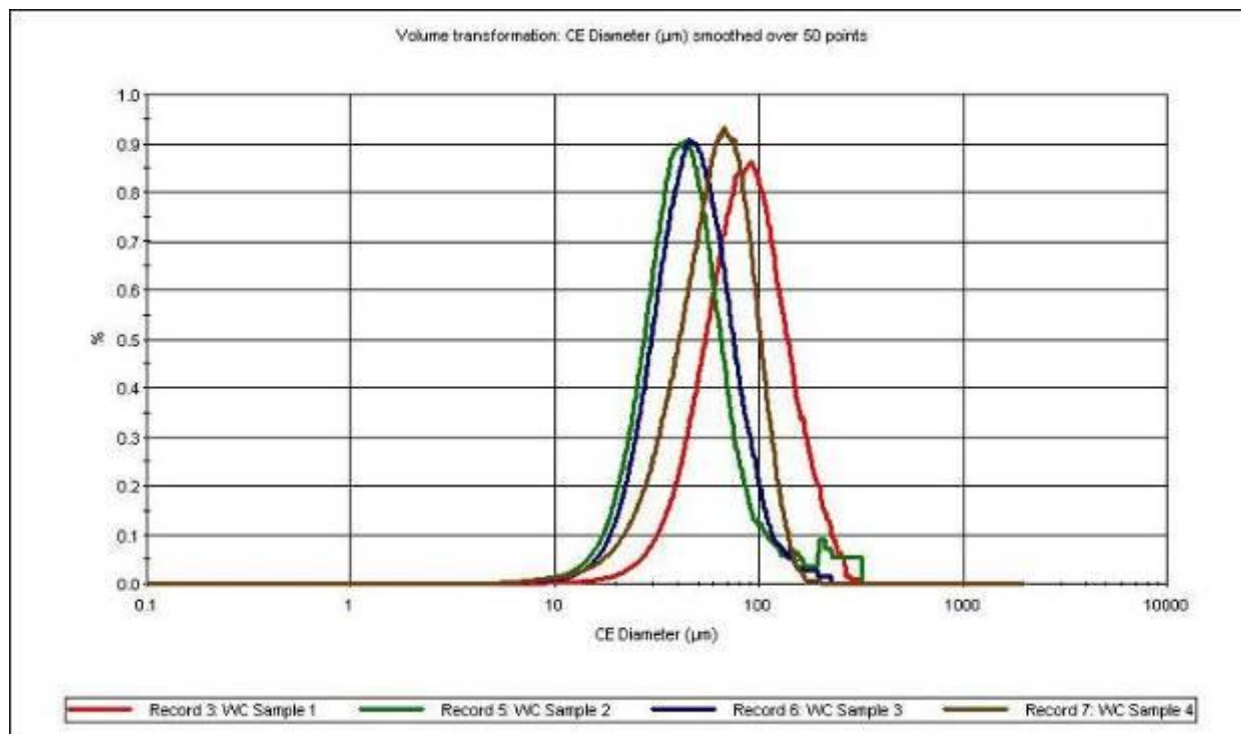


细颗粒 95.0%
原始磨料颗粒 4.4%
团聚体 0.9%



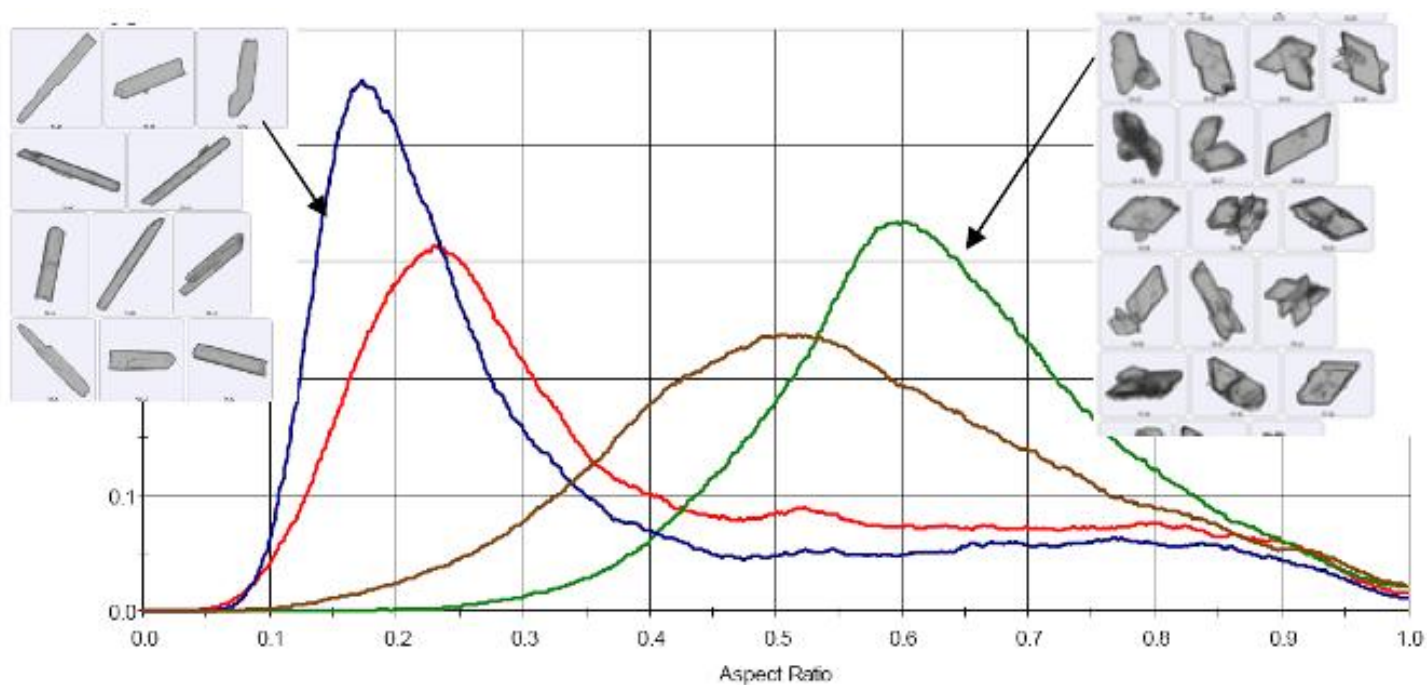
石膏材料

› 粒度结果很接近



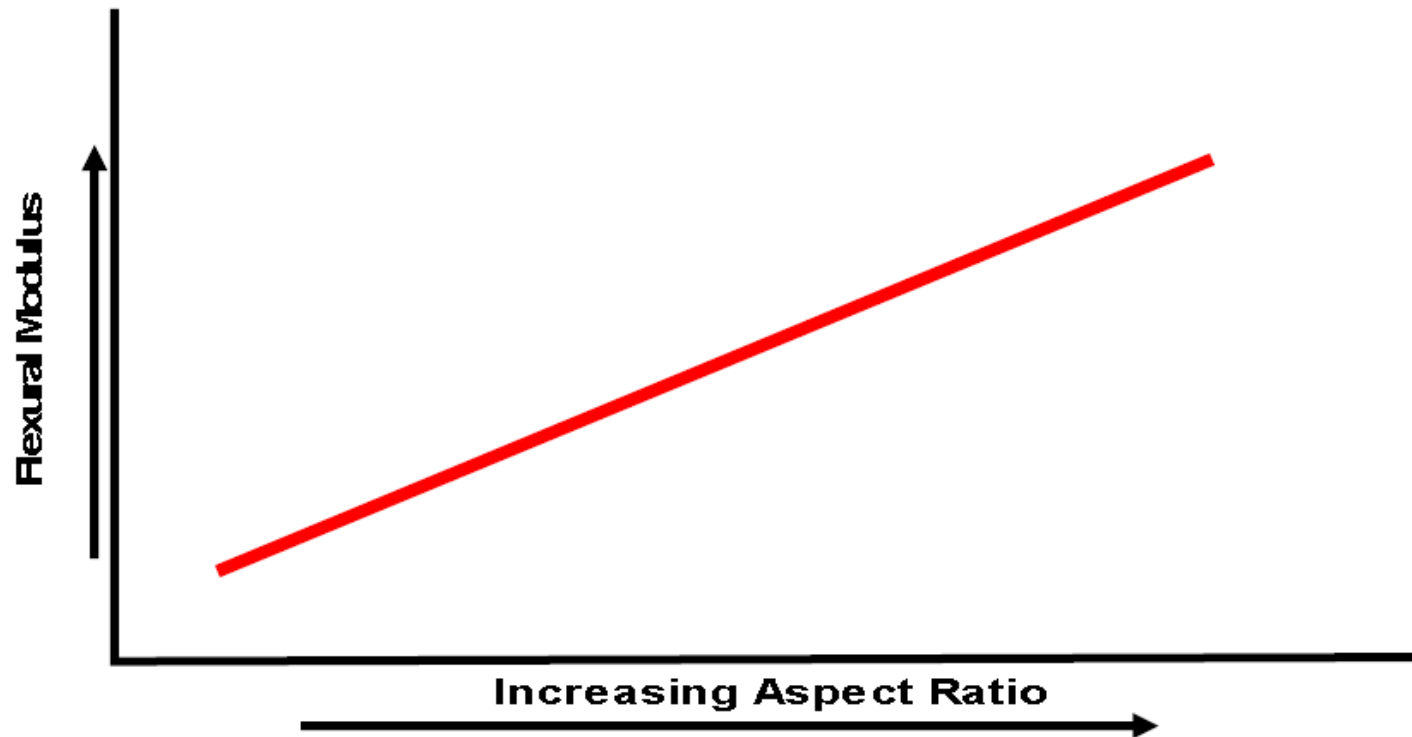
石膏材料

› 长宽比差别很大



石膏材料

- › 增加长宽比，增加石膏硬度



更多信息请登录

www.malvern.com.cn

谢谢